

**DESCRIÇÃO**  
**DA**  
**PATENTE DE INVENÇÃO**

N.º 100.538

**REQUERENTE:** COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, norte-americana, industrial, com sede em 300 Park Avenue, New York, N.Y. 10022, Estados Unidos da América do Norte

**EPIGRAFE:** "COMPOSIÇÕES DETERGENTES PARA MÁQUINA DE LAVAR LOUÇA AUTOMÁTICA DO TIPO GEL, ISENTAS DE FOSFATO CONTENDO UM POLIACRILATO DE BAIXO PESO MOLECULAR"

**INVENTORES:** NAGARAJ SHRIPAD DIXIT residente nos Estados Unidos da América do Norte, JULIEN DRAPIER e BRIGITTE ALBERT, residentes na Bélgica

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

Estados Unidos da América do Norte, em 25 de Outubro de 1991, sob o no.7/782,937

100.538



"COMPOSIÇÕES DETERGENTES PARA MÁQUINA DE LAVAR LOUÇA AUTOMÁTICA  
DO TIPO GEL, ISENTAS DE FOSFATO, CONTENDO UM POLIACRILATO DE  
BAIXO PESO MOLECULAR"

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a uma composição líquida tixotrópica aquosa compreendendo água, um espessante tixotrópico, um meio para aumentar a estabilidade física da composição, branqueador à base de cloro e estruturador de detergente, contendo a referida composição componentes de metal alcalino e de metal alcalino-terroso em quantidade suficiente para se obter um pH de pelo menos 11,2, quando se adiciona 10 gramas da composição a um litro de água, em que a composição proporciona comportamento reológico e estabilidade física melhorados com pequeno resíduo deixado no recipiente e um novo efeito estético com uma aparência translúcida.

FUNDAMENTO DO INVENTO

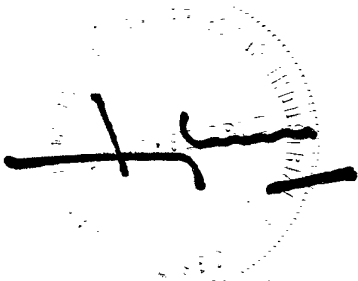
O presente invento diz respeito a composições detergentes para máquina de lavar louça automática líquidas não aquosas do tipo gel que são isentas de fosfato com equivalente desempenho de limpeza e estabilidade física com características melhoradas quando comparadas a composições que contêm fosfato.

Os detergentes para máquina de lavar louça doméstica comercialmente disponíveis fornecidos em forma de pó têm várias desvantagens, e.g. composição não uniforme, operações dispendiosas necessárias ao seu fabrico, tendência para aglomerar em armazém com humidades elevadas resultando a formação de aglomerados que são difíceis de dispersar, formação de poeiras que constituem uma fonte de irritação, em particular para os utilizadores que sofrem de alergias, e tendência para a formação de bolos no dispensador da máquina de lavar louça. As formas líquidas de tais composições, contudo, não podem geralmente ser utilizadas em máquinas de lavar louça automáticas.

As recentes pesquisas e actividades de desenvolvimento têm dirigido a sua atenção para a forma gel ou "tixotrópica" de tais composições, e.g. procurando agentes de limpeza e produtos para máquina de lavar louça automática caracterizados como pastas tixotrópicas. Os produtos para máquina de lavar louça automática assim fornecidos são principalmente sujeitos a objecções por serem insuficientemente viscosos para permanecerem "ancorados" na cavidade do dispensador da máquina de lavar louça. Idealmente, as composições de limpeza tixotrópicas deverão ser altamente viscosas num estado quiescente, de natureza plástica de Bingham e têm rendimento de valores relativamente altos. Quando sujeitas a stresses de corte, contudo, tais como sacudidelas num recipiente contentor ou compressão para passar através de um orifício, elas

deverão fluidizar rapidamente e, após cessar a situação de stress de corte aplicada, reverter rapidamente ao estado de alta viscosidade de plástico de Bingham. A estabilidade é do mesmo modo de primeira importância, isto é, não deverá haver evidência significativa de separação de fases ou fuga após longo repouso.

A provisão de composições para máquina de lavar louça automática em forma de gel que têm as propriedades acima descritas tem até agora sido problemática, particularmente com respeito às composições para utilização em máquinas de lavar louça domésticas. Para uso eficaz, é geralmente recomendado que o detergente para máquina de lavar louça automática contenha (1) tripoli-fosfato de sódio (NaTPP) para amaciar ou enlaçar os minerais da água dura e para emulsionar e/ou decompor péptidos; (2) silicato de sódio para fornecer a alcalinidade necessária para a detergência eficaz e para proporcionar protecção à porcelana fina vidrada e com decorações; (3) carbonato de sódio, geralmente considerado facultativo, para aumentar a alcalinidade; (4) um agente que liberta cloro para ajudar na eliminação de manchas de sujidade que conduzem ao manchamento da água e à formação de filmes; e (5) agentes antiespumantes/tensioactivos para reduzir a espuma, aumentando desta maneira a eficácia da máquina e fornecendo a detergência necessária. Ver, por exemplo, SDA Detergents in Depth, "Formulations Aspects of Machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Os agentes de limpeza que se aproximam das composições acima descritas são na maioria líquidos ou pós. A combinação de tais ingredientes em forma de gel eficaz para utilização em máquinas domésticas tem experimentado dificuldades. Geralmente, tais composições omitem o branqueador de hipoclorito, visto que tende a reagir com outros ingredientes quimicamente activos, particularmente o agente tensioactivo. Assim, a Patente dos E.U.A. Nº 4 115 308 revela pastas para máquinas de lavar louça automáticas tixotrópicas que contêm um agente de suspensão,



e.g. CMC, argilas sintéticas ou semelhante; sais inorgânicos que incluem silicatos, fosfatos e polifosfatos; uma pequena quantidade de agente tensioactivo e um supressor de espumas. O branqueador não é revelado. A Patente dos E.U.A. Nº 4 147 650 é de algum modo semelhante, incluindo facultativamente branqueador de Cl-(hipoclorito) mas nenhum agente tensioactivo ou antiespuma. O produto é descrito, além disso, como uma lama detergente sem propriedades tixotrópicas aparentes.

A Patente dos E.U.A. Nº 3 985 668 descreve agentes de limpeza polidores abrasivos de consistência do tipo gel que contêm (1) agente de suspensão, preferivelmente tipos de argila esméticas e atapulgite; (2) abrasivo, e.g. areia de sílica ou perlite; e (3) agente de enchimento que compreende polímeros em pó de baixa densidade, perlite expandida e semelhantes, que têm poder de flutuação e, por conseguinte, efeito de estabilização sobre a composição, para além de servirem como agentes que dão volume, substituindo deste modo a água doutro modo disponível para a formação da camada sobrenadante indesejada devida a fuga e desestabilização de fase. Os ingredientes essenciais são os precedentes.

Os ingredientes facultativos incluem branquador de cloro, agente tensioactivo e tampão estáveis ao branquaeador, e.g., silicatos, carbonatos e monofosfatos. Podem ser incluídos estruturadores, tais como NaTPP, como outros ingredientes facultativos para dar ou suplementar a função estruturadora não fornecida pelo tampão, não excedendo a quantidade de tal estruturador 5 % da composição total, de acordo com a patente. A manutenção dos desejados (superiores a) níveis de pH 10 é alcançada pelos componentes tampão/estruturador. O pH elevado é referido como podendo minimizar a decomposição do branqueador de cloro e a interacção indesejada entre o agente tensioactivo e o

branqueador. Quando presente, o NaTPP está limitado a 5 %, conforme declarado. O agente eliminador de espuma não é revelado.

No Pedido de Patente do Reino Unido GB 2 116 199A e GB 2 140 450A, ambas cedidas a Colgate-Palmolive, são reveladas composições detergentes para máquina de lavar louça automática líquidas que têm propriedades desejáveis que caracterizam a estrutura tixotrópica do tipo gel e que incluem cada um dos vários ingredientes necessários para a detergentência eficaz no interior de uma máquina de lavar louça automática. A composição detergentes para máquina de lavar louça automática aquosa, normalmente do tipo gel, que tem propriedades tixotrópicas inclui os ingredientes seguintes, numa base ponderal:

- (a) 5 até 35 % de tripolifosfato de metal alcalino;
- (b) 2,5 até 20 % de silicato de sódio;
- (c) 0 até 9 % de carbonato de metal alcalino;
- (d) 0,1 até 5 % de branqueador de cloro estável, material activo detergente orgânico dispersível em água;
- (e) 0 até 5 % agente antiespuma estável ao branqueador de cloro;
- (f) composto branquador de cloro numa quantidade para proporcionar 0,2 até 4 % de cloro disponível;
- (g) agente espessante tixotrópico numa quantidade suficiente para produzir a composição com um índice de tixotropia de 2,5 até 10;
- (h) hidróxido de sódio, conforme necessário, para ajustar o pH; e
- (i) água, de equilíbrio.

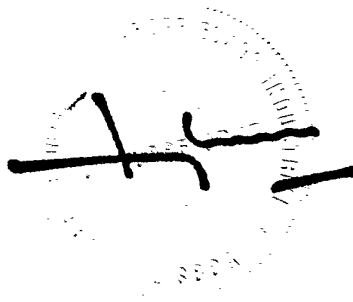
As composições detergentes para máquina de lavar louça automática assim formuladas são de baixa formação de espuma; são prontamente solúveis num meio de lavagem e mais eficazes a

valores de pH melhor conducentes para melhorar a realização da limpeza, nomeadamente,  $\text{pH} = 10,5 - 14$ . As composições têm normalmente consistência de gel, i.e., de material do tipo geleia, opaco, altamente viscoso, que tem um carácter de plástico de Bingham e, por conseguinte, de valores de rendimento relativamente elevados. Concordantemente, é necessária uma força de corte definida para iniciar ou aumentar o fluxo. Sob tais condições, a composição é rapidamente fluidizada e facilmente dispersa. Quando a força de corte é descontínua, a composição fluida regressa rapidamente a uma alta viscosidade, muito perto do estado plástico de Bingham aproximando-se da sua anterior consistência.

A Patente dos E.U.A. Nº 4 511 487, datada de 16 de Abril de 1985, descreve uma pasta detergente de baixa formação de espuma para máquinas de lavar louça. O agente de limpeza tixotrópico patenteado tem uma viscosidade de pelo menos 30 Pa.s a 20 °C, conforme determinado com um 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 um silicato folheado do tipo hectorite. Podem ser usadas pequenas quantidades de tensioactivos não iónicos e carbonatos e/ou hidróxidos de metal alcalino.

As composições do presente invento ultrapassaram muitas das deficiências anteriormente mencionadas, enquanto proporcionam composições que são isentas de fosfato e, consequentemente, seguras para o ambiente.

Muito surpreendentemente, foi descoberto que as composições isentas de fosfato do presente invento enquanto proporcionam composições que são seguras para o ambiente também produzem o



desempenho de limpeza desejado. Elas também proporcionam uma notável estabilização contra alterações ao longo do tempo das propriedades reológicas.

Concordantemente, é um objectivo do presente invento produzir composições detergentes para máquina de lavar louça automática líquidas que têm excelente desempenho de limpeza, estabilidade física melhorada e propriedades reológicas melhoradas e que têm uma densidade de 1,20 até 1,44 g/L enquanto são isentas de fosfato e seguras para o ambiente.

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

Mais especificamente, é um objectivo deste invento produzir realização de limpeza excelente e estabilidade física melhorada das pastas ou géis detergentes para máquina de lavar louça automática líquidas aquosas que estão isentas de fosfato.

#### SUMÁRIO DO INVENTO

Estes e outros objectivos do invento, que se tornarão mais prontamente compreendidos a partir do sumário que se segue e da descrição detalhada do invento e das suas encorporações preferidas, são alcançados por uma composição detergente para máquina de lavar louça automática líquida aquosa estruturada isenta de fosfato que contém um agente de estabilização tal que quando a composição é adicionada a um banho de lavagem aquoso, a uma concentração de 10 gramas por litro, o banho tem um pH de pelo menos 11,2.

De acordo com uma incorporação especialmente preferida, o presente invento proporciona uma composição detergente para máquina de lavar louça automática aquosa viscoelástica do tipo gel que tem uma estrutura tridimensional e inclui, numa base ponderal:

- (a) 1 até 20 % de pelo menos um poliacrilato de natureza não cruzada de baixo peso molecular;
- (b) 0 até 20 % de silicato de metal alcalino;
- (c) 1 até 15 % de pelo menos um sal estruturador de detergente isento de fosfato, tal como um carbonato de metal alcalino;
- (d) 0 até 8 % de hidróxido de metal alcalino;
- (e) 0 até 5 % de material activo detergente orgânico estável ao branqueador de cloro;
- (f) 0 até 1,5 % de diminuidor de espuma estável;
- (g) composto branqueador de cloro numa quantidade para proporcionar 0,2 até 4 % de cloro disponível;
- (h) 0,1 até 5 % de um agente espessante polimérico que tem uma massa molecular de pelo menos 500 000;
- (i) 0 até 2 % de um sal metálico de um ácido gordo de cadeia comprida ou um ácido gordo numa quantidade eficaz para aumentar a estabilidade física da composição;
- (j) 0 até 8 % de sulfato de sódio;
- (k) água de equilíbrio,

em que a água está substancialmente ligada por hidratação ao agente espessante polimérico, de maneira que a composição está substancialmente isenta de água não ligada e a quantidade total de silicato alcalino (b), carbonato de metal alcalino (c) e hidróxido de metal alcalino (d), produz um pH suficientemente alto, de maneira a que quando a composição é diluída num banho de

lavagem aquoso até produzir uma concentração de 10 gramas por litro, o pH do banho de água aquoso se torna de pelo menos 11,2 e a concentração do sal estruturador de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino e hidróxido de metal alcalino é preferivelmente menos do que 25 % numa base ponderal, mais preferivelmente menos do que 22 % numa base ponderal, e ainda mais preferivelmente menos do que 20 % numa base ponderal, e a quantidade residual da composição que resta num recipiente contentor poliolefínico depois da composição poliolefínica ser drenada da composição é inferior a 5 % numa base ponderal da quantidade original da composição no contentor e, mais preferivelmente, inferior a 2 % numa base ponderal.

O invento também proporciona um método para a limpeza de louça numa máquina de lavar louça automática com um banho de lavagem aquoso que contém uma quantidade eficaz da composição detergente para máquina de lavar louça automática líquida conforme descrita anteriormente. De acordo com este aspecto do invento, a composição detergente para máquina de lavar louça automática líquida pode ser prontamente vertida na cavidade do dispensador da máquina de lavar louça automática e será suficientemente viscosa para permanecer seguramente dentro da cavidade do dispensador até a ela serem de novo aplicadas forças de corte, tais como pela pulverização de água a partir da máquina de lavar louça.

É conhecido que a eficácia do detergente para máquina de lavar louça automática líquido está directamente relacionada com (a) níveis de cloro disponível; (b) alcalinidade; (c) solubilidade do 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 maneira a que quando a composição é adicionada a um banho de lavagem aquoso

até produzir uma concentração de 10 gramas de composição por litro de banho de lavagem, o pH do banho de lavagem se torna de pelo menos 11,2, preferivelmente de pelo menos 11,5, tal como desde 11,5 até 13,5, preferivelmente desde 11,5 até 12,5.

### DESCRIÇÃO GERAL DO INVENTO

As composições do tipo gel viscoelásticas do presente invento que têm uma estrutura tridimensional podem ser geralmente descritas como se segue:

| <u>Ingrediente</u>                            | <u>Quantidade % ponderal</u> |
|-----------------------------------------------|------------------------------|
| Sulfato de sódio                              | 0 até 8 %                    |
| Silicato de metal alcalino                    | 0 até 20 %                   |
| Anti-espuma                                   | 0 até 1,5 %                  |
| Poliacrilato de baixa massa molecular         | 1 até 20 %                   |
| Sal estruturador isento de fosfato            | 1 até 20 %                   |
| Hidróxido de metal alcalino                   | 0 até 8 %                    |
| Solução de hipoclorito metálico (13 %)        | 1 até 15 %                   |
| Ácido gordo ou sal metálico de<br>ácido gordo | 0 até 20 %                   |
| Agente espessante polimérico                  | 0,1 até 2,5 %                |
| Água                                          | equilíbrio                   |
| Material activo detergente orgânico           | 0 até 5 %                    |

em que a água da composição está ligada por hidratação ao agente espessante polimérico, de maneira que a composição está substancialmente isenta de água livre.

Por conseguinte, de acordo com uma encorporação especialmente prefrita deste invento, a alta alcalinidade é conseguida numa composição detergente para máquina de lavar louça automática líquida que contém branqueador de cloro, estabilizada por

sal de ácido gordo, isenta de fosfato, em que os compostos alcalinos incluem, numa base activa, com base na composição total, desde 0 até 20 por cento numa base ponderal de silicato de metal alcalino, desde 0 até 8 por cento numa base ponderal de hidróxido de metal alcalino, desde 0 até 20 por cento numa base ponderal de sal estruturador isento de fosfato, desde 1 até 8 % numa base ponderal de pelo menos um poliacrilato não reticulado de baixa peso molecular, desde 0,1 até 5 por cento numa base ponderal de agente espessante polimérico e facultativamente um hipoclorito de metal, um agente antiespuma e um material activo detergente, em que o pH de 1 litro de banho de lavagem aquoso que contém 10 gramas da composição é de pelo menos 11,2.

O silicato de metal alcalino, tal como silicato de sódio, que proporciona alcalinidade e protecção de superfícies duras, tal como vidrados e decorações em porcelana fina, é empregue numa quantidade que se situa numa gama desde 1,0 até 20,0 por cento numa base ponderal, preferivelmente desde 2,5 até 20 por cento numa base ponderal, na composição. O silicato de sódio é geralmente adicionado na forma de uma solução aquosa, tendo preferivelmente uma proporção  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de 1:1,3 até 1:2,8, especialmente preferível desde 1:2,0 até 1:2,6. Neste ponto, deverá ser mencionado, especialmente o hidróxido de sódio e o hipoclorito de sódio, são também muitas vezes adicionados na forma de uma dispersão ou solução aquosa preparada preliminarmente.

A composição para máquina de lavar louça automática líquida contém desde 1 até 20 %, numa base ponderal, de um sal estruturador de detergência isento de fosfato de metal alcalino, mais preferivelmente desde 2 até 20 %, numa base ponderal, e ainda mais preferivelmente desde 3 até 20 %, numa base ponderal, em que o estruturador de detergência é usualmente um carbonato de

metal alcalino, tal como carbonato de sódio ou carbonato de potássio.

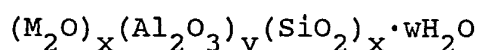
Outros sais estruturadores que podem ser misturados com o carbonato de sódio são gluconatos, fosfonatos e sais do ácido nitriloacético. Em conjugação com os sais estruturadores, são facultativamente utilizados poliacrilatos não reticulados de massa molecular baixa que têm uma massa molecular de 1000 até 100 000, mais preferivelmente de 2000 até 80 000. Um poliacrilato de massa molecular baixa preferido é o Sokalan<sup>®</sup> PA30CL fabricado por BASF e que tem uma massa molecular de 8000. Um outro sal de sódio de um poliacrilato de baixa massa molecular é o Norasol LMW45ND que é também conhecido como Acusol 445N e é fabricado por Noroshaas e tem uma massa molecular de 4500.

Outros polímeros não reticulados de baixa massa molecular úteis são: Acusol<sup>®</sup> 640D fornecido por Rohm & Hass; Norasol QR1014 de Noroshaas que tem uma massa molecular GPC de 10 000; Norasol A-1 tem uma massa molecular de 60 000. O Sokalan PA30CL da BASF é o mais preferido devido à sua estabilidade ao branqueador extremamente elevada de pelo menos seis meses quando comparada à dos outros polímeros de baixa massa molecular listados, que têm todas as estabilidades ao branqueador inferiores a seis meses. O Sokalan PA30CL é um poliacrilato de uma estrutura química semelhante ao Norasol LMW45 que foi modificada para ter estabilidade ao branqueador melhorada acreditando-se que pela eliminação de metais pesados utilizados na síntese do Sokalan PA30CL.

O Acusol 445N é um excelente dispersante para o carbonato de cálcio que é formado durante o processo de lavagem, em que o Acusol 445N controla o crescimento do cristal do carbonato de cálcio e ajuda a suspender o carbonato de cálcio no banho de lavagem. Um outro polímero de poliacrilato de baixa massa

molecular especialmente útil é o Good-Rite<sup>e</sup> K-7058N que é um sal de sódio neutralizado a 90-100 % de um polímero de poliacrilato que tem uma massa molecular de 5800. O K-7058N é um bom agente de dispersão para o carbonato de cálcio e um excelente agente estruturador ou de sequestro para iões de metais pesados, tais como de cálcio ou de magnésio. Uma combinação de Acusol 445N e K-7058N produz uma máxima acentuação para o sal estruturador não fosfato de metal alcalino, tal como o carbonato de sódio. A estabilidade do cloro de uma composição feita com uma combinação de Acusol 445 e Good-Rite<sup>e</sup> K7058N é melhorada em relação às composições feitas quer com Acusol 445 quer com Good-Rite<sup>e</sup> K7058N isolados.

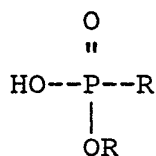
Uma outra classe de estruturadores úteis neste âmbito são os aluminossilicatos insolúveis em água, quer do tipo cristalino quer do tipo amorfo. Vários zeólitos cristalinos (i.e., aluminossilicatos) são descritos na Patente do Reino Unido Nº 1 504 168, Patente dos E.U.A. Nº 4 409 136 e Patente do Canadá Nos 1 072 835 e 1 087 477. Um exemplo de zeólitos amorfos úteis aqui pode ser encontrado na Patente da Bélgica Nº 835 351. Os zeólitos têm geralmente a fórmula:



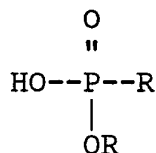
em que x é 1, y varia desde 0,8 até 1,2, e preferivelmente é 1, z varia desde 1,5 até 3,5 ou mais, e preferivelmente desde 2 até 3, e w varia desde 0 até 9, preferivelmente desde 2,5 até 6, e M representa sódio. Um zeólito típico é do tipo A ou de estrutura semelhante, sendo o tipo 4A particularmente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

A inibição de espuma é importante para aumentar a eficiência da máquina de lavar louça e minimizar os efeitos de desestabilização que podem ocorrer devidos à presença de excesso

de espuma dentro da cuba de lavagem durante a utilização. A espuma pode ser suficientemente reduzida pela selecção adequada do tipo e/ou quantidade de material activo detergente, o principal componente que produz espuma. O grau de espuma depende também de alguma maneira da dureza da água de lavagem na máquina, pelo que um ajustamento adequado das proporções do sal estruturador orgânico ou inorgânico que tem um efeito de amaciamento da água pode ajudar na obtenção do grau desejado de inibição de espuma. Contudo, é geralmente preferido incluir um agente antiespuma (diminuidor ou inibidor) estável ao branqueador de cloro. São particularmente eficazes os ésteres de alquilo do ácido fosfórico de fórmula:



e especialmente os éteres de fosfato ácido de alquilo de fórmula:



Nas fórmulas anteriores, um ou ambos os grupos R em cada tipo de éster podem representar independentemente um grupo alquilo  $\text{C}_{12}\text{--C}_{20}$  ou alquilo etoxilado. Os derivados etoxilados de cada tipo de éster, por exemplo, os produtos de condensação de uma mole de éster com desde 1 até 10 moles, preferivelmente desde 2 até 6 moles, mais preferivelmente 3 ou 4 moles, de óxido de etileno podem também ser usados. Alguns exemplos dos compostos anteriores estão comercialmente disponíveis, tais como os produtos SAP de Hooker e LPKN-158 de Knapsack. Misturas dos dois tipos, ou quaisquer outros tipos estáveis ao branqueador de cloro, ou misturas de mono- e diésteres do mesmo tipo, podem ser empregues. É especialmente preferida uma mistura de ésteres de fosfato ácido de mono- e dialquilo  $\text{C}_{16}\text{--C}_{18}$  ou de fosfato de

alquilo etoxilado, tais como fosfato ácido de monostearilo/dis-tearilo 1,2/1 e os seus condensados de 3 a 4 moles de óxido de etileno. Quando empregue, são típicas as proporções de 0 até 5 por cento numa base ponderal, preferivelmente 0,1 até 1,5 por cento numa base ponderal, de agente antiespuma na composição. Outros agentes antiespuma que podem ser utilizados incluem, por exemplo, silicones conhecidos, tais como os disponibilizados por Dow Chemical. Em aditamento, é um aspecto vantajoso deste invento que muitos dos sais estabilizadores, tais como os sais estearato, por exemplo estearato de sódio, sejam também eficazes como agentes antiespuma.

Ainda que qualquer composto branqueador de cloro possa ser empregue nas composições deste invento, tais como dicloroiso-cianurato, dicloro-dimetil-handantoína ou TSP clorado, é preferido o hipoclorito de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso, e.g. de potássio, lítio, magnésio e, especialmente, de sódio. A composição deverá conter composto branqueador de cloro suficiente para proporcionar 1,5 até 3,1 % numa base ponderal de cloro disponível, conforme determinado, por exemplo, por acidificação de 100 partes da composição com ácido clorídrico em excesso. Uma solução que contém 0,2 até 4,0 % numa base ponderal de hipoclorito de sódio (13 % de cloro disponível) contém ou proporciona grosso modo a mesma percentagem de cloro disponível. É especialmente preferido 0,8 até 1,6 % de cloro disponível.

O material activo detergente que pode ser aqui útil deve ser estável na presença do branqueador de cloro, especialmente branqueador de hipoclorito, e dos aniónicos orgânicos, de óxido de amina, óxido de fosfina, sulfóxido ou água de betaína. Os do tipo agente tensioactivo dispersível são preferidos; sendo os mais preferidos os aniónicos primeiramente mencionados. Eles são usados em quantidades que se situam numa gama desde 0 até

5 %, preferivelmente desde 0,1 até 5,0 %. Os agentes tensioactivos particularmente aqui preferidos são mono- e/ou dissulfatos de óxido de mono- e/ou di-alquil( $C_8-C_{14}$ )-difênilo de metal alcalino de cadeia linear ou ramificada, comercialmente disponíveis, por exemplo, como DOWFAX<sup>®</sup> 3B-2 e DOWFAX<sup>®</sup> 2A-1. Os éter-sulfatos de alquilo ( $C_{12}-C_{14}-3EO-SO_3-Na^+$ ) são agentes tensioactivos adequados. Em aditamento, o agente tensioactivo deverá ser compatível com os outros ingredientes da composição. Outros agentes tensioactivos adequados incluem sulfatos de alquilo primário, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo e sulfatos de s-alquilo. Os exemplos incluem sulfatos de alquilo  $C_{10}-C_{18}$  e sódio, tais como sulfato de dodecilo e sódio e álcool-sulfato de sebo de sódio; alceno( $C_{10}-C_{18}$ )-sulfonatos de sódio, tais como hexadecil-1-sulfonato de sódio e alquil( $C_{12}-C_{18}$ )-benzenossulfonatos de sódio, tais como dodecilbenzenossulfonatos de sódio. Os sais de potássio correspondentes também podem ser empregues.

Como outros agentes tensioactivos ou detergentes adequados, os agentes tensioactivos de óxido de amina são tipicamente de 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 comprida que tem desde 8 até 22 átomos de carbono, por exemplo um grupo laurilo, miristilo, palmitilo ou cetilo. Em vez de um óxido de amina, um agente tensioactivo correspondente de óxido de fosfina  $R_2R^1PO$  ou sulfóxido  $RR^1SO$  pode ser empregue. Os agentes tensioactivos de betaína são tipicamente de estrutura  $R_2R_1N \leftarrow R''COO^-$ , em que cada R representa um grupo alquilo inferior que tem desde 1 até 5 átomos de carbono. Exemplos específicos destes agentes tensioactivos incluem óxido de lauril-dimetilamina, óxido de miristil-dimetilamina, os correspondentes óxidos de fosfina e sulfóxidos e as correspondentes betaínas, que incluem acetato de dodecildimetilamónio, pentanoato de tetradecildietilamónio, hexanoato de

hexadecildimetilamônio e semelhantes. Para a biodegradabilidade, os grupos alquilo nestes agentes tensioactivos deverão ser lineares e tais compostos são preferidos.

Os agentes tensioactivos do tipo anterior, todos bem conhecidos na técnica, são descritos, por exemplo, na Patente dos E.U.A. Nos 3 985 668 e 4 271 030.

Outros agentes tensioactivos úteis são Akipos de Chemy que é um agente tensiactivo não iónico terminado por um carboxilato funcional; éter-sulfatos de  $C_{12}$ - $C_{30}$ -3EO; e álcool-sulfatos de  $C_{12}$ - $C_{18}$ .

Os agentes espessantes tixotrópicos, i.e. agentes espessantes para agentes de suspensão que proporcionam um meio aquoso com propriedades tixotrópicas, são conhecidos na técnica e podem ser orgânicos ou inorgânicos, solúveis em água, dispersíveis ou que formam colóides em água, e monoméricos ou poliméricos, e deverão, certamente, ser estáveis nestas composições, e.g. estáveis a altas alcalinidades e a compostos branqueadores de cloro, tais como hipoclorito de sódio. Estes materiais são geralmente usados em quantidades desde 0,1 até 4,0 por cento numa base ponderal, preferivelmente desde 0,2 até 3,5 por cento numa base ponderal, mais preferivelmente desde 0,3 até 3 por cento numa base ponderal, para conferir as desejadas propriedades tixotrópicas e carácter plástico de Bingham. Contudo, na presença dos estabilizadores de sal metálico de ácido gordo, as desejadas propriedades tixotrópicas e carácter plástico de Bingham podem ser obtidas na presença de menores quantidades dos agentes espessantes tixotrópicos. Os especialmente preferidos compreendem geralmente as argilas que formam colóides inorgânicos dos tipos esméticas e/ou atapulgite. Por exemplo, quantidades de argilas que formam colóides inorgânicos dos tipos esméticas e/ou

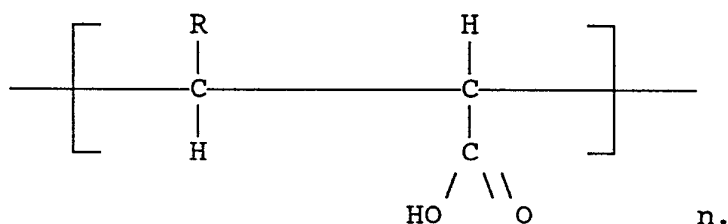
atapulgite numa gama desde 0,1 até 3 %, preferivelmente desde 0,1 até 2,5 %, especialmente desde 0,1 até 2 %, são geralmente suficientes para conseguirem alcançar-se as desejadas propriedades tixotrópicas e carácter plástico de Bingham quando usadas em combinação com o estabilizante físico.

As argilas esméticas incluem a montemorilonite (bentonite), hectorite, atapulgite esmética, saponite e semelhantes. As argilas de montemorilonite são preferidas e estão disponíveis sob marcas registadas como Thixogel (marca registada) Nº 1 e Gelwhite (marca registada) GP, H, etc., de Georgia Kaolin Company; e ECCAGUM (marca registada) GP, H, etc., de Luthern Clay Products. As argilas de atapulgite incluem os materiais comercialmente disponíveis sob as marcas registadas Attagel (marca registada), i.e. Attagel 40, Attagel 50 e Attagel 150 de Engelhard Minerals and Chemicals Corporation. Misturas dos tipos esmético e atapulgite em proporções ponderais desde 4:1 até 1:5 são também úteis aqui. Os abrasivos ou agentes de polimento deverão ser evitados nas composições detergentes para máquina de lavar louça automática líquidas uma vez que podem desfigurar a superfície de porcelanas finas, cristais e semelhantes.

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

Exemplos de agentes espessantes do tipo policarboxilato são agentes espessantes do tipo ácidopoliacrílico de natureza reticulada são agentes espessantes do tipo ácido poliacrílico de natureza reticulada vendidos por B. F. Goodrich sob a sua marca registada Carbopol, que inclui não só resinas da série 900, especialmente Carbopol 941, que é a mais insensível a iões desta classe de polímeros, e Carbopol 940 e Carbopol 934, mas também

resinas da série 600, especialmente Carbopol 614. As resinas das séries Carbopol 600 e 900 são polímeros de ácido acrílico lineares reticulados, de alta massa molecular, hidrofílicos que têm uma massa equivalente média de 76 e a estrutura geral ilustrada pelas seguintes fórmulas:



em que R pode representar hidrogênio ou uma cadeia alquílica. O Carbopol 941 tem uma massa molecular de 1 250 000; o Carbopol 940 tem uma massa molecular de aproximadamente 3 000 000. As resinas da série Carbopol 900 são de cadeia altamente ramificada e de natureza altamente reticulada com poliéter de polialcenilo, e.g. 1 % de um éter polialquílico de sacarose que tem uma média de 5,8 grupos alilo por cada molécula de sacarose. A preparação desta classe de polímeros carboxílicos de natureza reticulada é descrita na Patente dos E.U.A. Nº 2 798 053, cuja revelação é aqui incorporada por referência. Informação detalhada adicional sobre as resinas da série 900 está disponível por B. F. Goodrich, ver por exemplo, o catálogo GC-67 de B. F. Goodrich, "CarbopolR Water Soluble Resins".

Em geral, estas resinas espessantes são preferivelmente copolímeros dispersíveis em água de um ácido carboxílico alifático inferior  $\alpha$ - $\beta$ -monoetilenicamente insaturado reticulado com um poliéter ou poliol escolhido de oligossacáridos, seus derivados reduzidos em que o grupo carbonilo está convertido para um grupo álcool e pentaeritritol, sendo os grupos hidroxilo do poliol, que

estão modificados, esterificados com grupos alilo, havendo preferivelmente pelo menos dois destes grupos alilo por molécula.

Estas resinas espessantes reticuladas dispersíveis em água conforme descritas na anteriormente mencionada Patente dos E.U.A. Nº 2 798 053 e que têm sido comercializadas por R. F. Goodrich como resinas Carbopol da série 900 são preparadas a partir de copolímeros essencialmente lineares. Mais recentemente, B. F. Goodrich introduziu as resinas Carbopol da série 600. Estas são de ácido poliacrílico de cadeia não linear moderadamente ramificada de alta massa molecular reticulado com éter polialcenílico. Em aditamento à natureza não linear ou ramificada destas resinas, acredita-se também que são mais altamente reticuladas do que as resinas da série 900 e têm massa moleculares entre 1 000 000 e 4 000 000.

As mais especificamente úteis das resinas Carbopol da série 600 são as Carbopol 614 e Carbopol 624 que são as mais estáveis ao branqueador de cloro desta classe de resinas espessantes. Carbopol 614 e Carbopol 624 são também altamente estáveis no ambiente altamente alcalino das composições detergentes para máquina de lavar louça automática líquidas preferidas e são também altamente estáveis em quaisquer condições de temperatura de armazenamento antecipado desde abaixo do congelamento até temperaturas elevadas tão altas como 48,9 °C (120 °F), preferivelmente 60,0 °C (140 °F) e, especialmente 71,1 °C (160 °F), durante períodos tão longos como desde vários dias até várias semanas ou meses ou mais longos.

Ainda que os resultados mais favoráveis tenham agora sido alcançados com a resina poliacrílica de cadeia moderadamente ramificada Carbopol 614, outros agentes espessantes do tipo policarboxilato ramificados reticulados podem também ser

utilizados nas composições deste invento. Conforme aqui utilizado, a expressão "tipo policarboxilato" refere-se a polímeros de carboxivinilo solúveis em água de ácidos carboxílicos inferiores  $\alpha, \beta$ -monoetilenicamente insaturados, que podem ser lineares ou não lineares, e são exemplificados por homopolímeros de ácido acrílico ou de ácido metacrílico ou seus sais, ésteres ou amidas dispersíveis em água ou solúveis em água, ou copolímeros solúveis em água destes ácidos ou 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, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilonitrilo, acetato de vinilo, etileno, propileno, e semelhantes, e que têm massas moleculares desde 500 000 até 10 000 000 e são de natureza reticulada ou interpolimerizados com um agente de reticulação funcionalizado multivinílico ou multialílico, especialmente com um composto poli-hídrico.

Estes homopolímeros ou copolímeros são caracterizados pela sua alta massa molecular, numa gama desde 500 000, especialmente desde 1 000 000 até 4 000 000 e pela sua solubilidade em água, geralmente pelo menos até uma extensão de 5 % numa base ponderal, ou mais, em água a 25 °C.

Os agentes espessantes são usados na sua forma reticulada, em que a reticulação pode ser conseguida por meios conhecidos nas técnicas de polímeros, como por irradiação ou, preferivelmente, pela incorporação na mistura de monómero a ser polimerizada de conhecidos agentes monoméricos de reticulação química, tipicamente monómeros poli-insaturados (e.g. dietilenicamente insaturados), tais como, por exemplo, divinilbenzeno, éter divinílico e dietilenoglicol, N,N'-metileno-bis-acrilamida, poliéteres polialcenílicos (tais como os descritos anteriormente) e semelhantes. Tipicamente, as quantidades de agente de

reticulação a ser incorporado no polímero final pode variar numa gama desde 0,01 até 5 por cento, preferivelmente desde 0,05 até 2 por cento e, especialmente, preferivelmente desde 0,1 até 1,5 por cento, numa base ponderal do agente de reticulação para o peso total do polímero. Geralmente, os peritos na técnica reconhecem que o grau de reticulação deverá ser suficiente para conceder algum enrolamento ao composto polimérico de outra maneira geralmente linear ou não linear enquanto mantém o polímero reticulado pelo menos dispersível em água e altamente inchável em água num meio aquoso iônico.

A quantidade de ácido polimérico reticulado de cadeia ramificada de alta massa molecular ou outro agente espessante de policarboxilato reticulado hidrofílico para conceder a desejada propriedade reológica de viscoelastecidade às presentes composições situar-se-á geralmente numa gama desde 0,1 até 4,0 %, com base no peso da composição, ainda que a quantidade dependa do agente de reticulação particular, da força iônica da composição, dos dadores de hidroxilo e semelhantes, em que podem ser empregues misturas de dois ou mais agentes espessantes poliméricos.

A estabilidade ao branqueador das composições pode ser melhorada empregando na composição um agente espessante do tipo homopolímero de poliacrilato linear reticulado que seja substancialmente formado em solventes não aromáticos, em vez dos polímeros Carbopol que são agentes espessantes do tipo ácido poliacrílico reticulado de cadeia ramificada. Estes agentes espessantes do tipo homopolímero de poliacrilato linear reticulado são vendidos por 3-V Chemical Corporation sob os nomes Polygel DB<sup>®</sup> e Polygel DK<sup>®</sup> e são fabricados por polimerização num solvente não aromático de tricloroetano de modo a que fique isentos de solventes aromáticos. Os Polygel DB<sup>®</sup> e Polygel DK<sup>®</sup> têm uma massa molecular de 2 000 000 até 4 000 000.

A quantidade do ácido poliacrílico reticulado de alta massa molecular ou outro agente espessante do tipo ácido poliacrílico reticulado, hidrofílico, de alta massa molecular, para conceder a desejada propriedade reológica de viscoelastecidade linear situar-se-á geralmente numa gama desde 0,1 até 2 %, preferivelmente desde 0,2 até 1,4 %, numa base ponderal com base no peso da composição, ainda que a quantidade dependa do agente de reticulação particular, da força iônica da composição, dos dadores de hidroxilo e semelhantes.

Uma outra classe de polímeros úteis no presente invento tem por base copolímeros e termopolímeros de éter metilvinílico/anidrido maleico. Exemplos de polímeros úteis são: éter metilvinílico, anidrido maleico, ácido acrílico, reticulado; éter metilvinílico, anidrido maleico, vinilpirrolidona, reticulado; e éter metilvinílico, anidrido maleico, isobuteno, reticulado. O agente de reticulação é essencial para estabelecer o tipo de rede de polímero útil neste invento. O agente de reticulação pode ser qualquer hidrocarboneto com um comprimento de cadeia de quatro ou mais átomos de carbono que contém pelo menos duas duplas ligações carbono-carbono. O agente de reticulação é principalmente um hidrocarboneto facultativamente com substituintes que contêm halogênio e oxigênio e encadeamentos tais como grupos éster, éter e OH. Estes agentes de reticulação podem variar numa quantidade desde 0,01 até 30 % numa base ponderal da quantidade total do polímero usado. Exemplos de agentes de reticulação são 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos não terminais, glicol divinílico, éter butanodivinílico, polialilpentaeritritol e polialilsacarose. A reticulação também pode ser conseguida através do anidrido maleico após o polímero estar formado, via formação de éster ou amida utilizando polióis e poliaminas, tais como 1,4-butanodiol e polietilenoglicóis.

Os polímeros mais úteis deste invento são os Gantrez AN reticulados com dienos alifáticos, tais como 1,7-octadieno e 1,9-decadieno.

Os polímeros reticulados Gantrez AN desde 0,01 até 10 % numa base ponderal de 1,7-octadieno foram sacudidos durante a noite de modo a hidrolisar o anel de anidrido maleico. A soluções de polímero foram neutralizadas até pH = 7 para ionizar completamente os grupos carboxilo. Os resultados mostram que 5 % numa base ponderal de agente de reticulação é necessário antes de se formar um gel. Se Gantrez AN é reticulado com 1,9-decadieno então forma-se um gel a 3-4 % de reticulação.

A reticulação causa a formação de um polímero que se dispersa em água para formar um gel com um limite elástico. O Quadro II dá limites elásticos típicos para o polímero reticulado com 1,9-decadieno.

**QUADRO II** - Limite Elástico<sup>a</sup> como Função da Concentração de Polímero em Água para Gantrez Reticulado (Gantrez ACV-4006 Reticulado Com 1,9-Decadieno)

| Concentração de Polímero<br>(% Ponderal) | pH | Limite Elástico, Pa |
|------------------------------------------|----|---------------------|
| 0,125                                    | 7  | 37                  |
| 0,250                                    | 7  | 64                  |
| 0,500                                    | 7  | 176                 |

<sup>a</sup> - As medidas foram feitas utilizando o Rotoviscosímetro Haake RV12 com o sistema sensor MV IP. A razão de corte variou desde 0 até 10 s<sup>-1</sup>.

As medidas de viscosidade Brookfield foram feitas utilizando polímeros Grantrez reticulados e os resultados estão sumarizados no Quadro III. Os resultados mostram que mesmo a muito baixas concentrações, as soluções de polímero altamente viscoso produzem Grantrez reticulados.

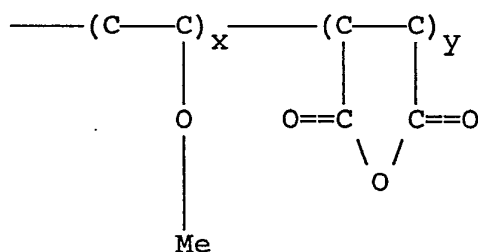
Estas viscosidades caracterizam o grau de polimerização dos polímeros.

**QUADRO III** - Viscosidade Brookfield<sup>a</sup> de Gantrez Reticulado a 0,5 % (ACV-4006) a 0,5 % em água a pH 7

| Fuso Nº | rpm | Viscosidade Brookfield<br>(cPs) |
|---------|-----|---------------------------------|
| T-C     | 1   | 376 x 10 <sup>3</sup>           |
| T-C     | 2,5 | 180 x 10 <sup>3</sup>           |
| T-C     | 5   | 105 x 10 <sup>3</sup>           |
| T-C     | 10  | 59 x 10 <sup>3</sup>            |

<sup>a</sup> - As medidas foram feitas com um Brookfield Modelo DV II

O copolímero de éter metilvinílico/anidrido maleico é ilustrado pela fórmula seguinte:



em que x é 50 % molar.

O copolímero é reticulado com 0,5 a 20,0 % numa base ponderal de um monómero dieno que tem de 6 a 20 átomos de carbono, mais preferivelmente de 7 a 16 e mais preferivelmente de 8 a 12 átomos de carbono, em que os monómeros de dieno preferidos são 1,7-octadieno e 1,9-decadieno. Estas resinas espessantes reticuladas dispersíveis em água foram obtidas da GAF Corporation. A quantidade do agente espessante polimérico reticulado ou outro agente espessante de policarboxilato reticulado, hidrofílico, de alta massa molecular, para conceder a desejada propriedade reológica de viscoelastecidade linear situar-se-á geralmente numa gama desde 1,5 até 5 %, preferivelmente desde 0,5 até 2,5 %, numa base ponderal com base no peso da composição, ainda que a quantidade dependa do agente de reticulação particular, da força iónica da composição, dos dadores de hidroxilo e semelhantes.

Os ácidos gordos de cadeia comprida preferidos são os ácidos gordos alifáticos superiores que têm desde 8 até 22 átomos de carbono, preferivelmente desde 10 até 20 átomos de carbono, e especificamente, mais preferivelmente desde 12 até 18 átomos de carbono, inclusive o átomo de carbono do grupo carboxilo do ácido gordo. O radical alifático pode ser saturado ou não saturado e pode ser linear ou ramificado. Os ácidos gordos saturados de cadeia linear são preferidos. Podem ser usados misturas de ácidos gordos, tais como os derivados de fontes naturais tais como ácidos gordos de sebo, ácido gordo de coco, ácido gordo de soja, etc., ou de fontes sintéticas disponibilizadas a partir de processos de fabrico industrial.

Assim, os exemplos de ácidos gordos a partir dos quais os estabilizadores de sal de metal polivalente podem ser formados incluem, por exemplo, ácido decanóico, ácido dodecanóico, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido icosanóico, ácidos de sebo, ácido gordo de coco, ácido gordo de

soja, misturas destes ácidos, etc.. São preferidos o ácido esteárico e ácidos gordos misturados.

Os metais polivalentes dos grupos IA, IIA, IIB e IIIB e dos grupos IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IVB, VB, VIIB e VIII da Tabela Periódica dos Elementos podem também ser utilizados. Um requisito chave é o do sal de metal do ácido gordo dever ser dispersível no meio aquoso que contém Carbopol na sua composição. Os catiões metálicos mais preferidos são escolhidos do grupo IA. Naturalmente, para composições detergentes para máquina de lavar louça automática líquidas, assim como quaisquer outras aplicações onde a composição do invento virá ou poderá vir a estar em contacto com artigos usados para o manuseamento, armazenamento ou servir produtos alimentares ou que de outro modo possam vir a estar em contacto com ou ser consumidos por pessoas ou animais, o sal de metal deverá ser escolhido tomando em consideração a toxicidade do metal. Para este propósito, os sais de cálcio, de magnésio e de sódio são em especial os mais altamente preferidos porque são geralmente aditivos alimentares seguros. O estearato de sódio é a espécie mais preferida do presente invento.

A quantidade de estabilizador de sal de ácido gordo para conseguir a desejada melhoria da estabilidade física e melhoria da viscosidade dependerá de factores como a natureza do sal de ácido gordo, da natureza e quantidade do agente tixotrópico, composto activo detergente, sais inorgânicos, outros ingredientes do detergente para máquina de lavar louça automática líquido, bem como o armazenamento antecipado e condições de transporte.

Geralmente, contudo, as quantidades do sal metálico de ácido gordo ou agentes de estabilização de ácido gordo que se situam numa gama desde 0 até 0,4 % numa base ponderal,

preferivelmente desde 0,005 até 0,6 % numa base ponderal, especialmente desde 0,04 até 0,50 % numa base ponderal e, mais preferivelmente desde 0,02 até 0,4 % numa base ponderal, proporcionam uma estabilidade a longo prazo e ausência de separação de fase durante o repouso ou durante o transporte quer a temperaturas elevadas quer a baixas conforme requerido para um produto comercialmente aceitável. Para se obter o máximo benefício do ácido gordo ou do sal de metal do ácido gordo é crítico que eles devam ser apropriadamente dispersos no meio que contém o agente espessante polimérico.

Dependendo das quantidades, proporções e tipos de estabilizadores físicos e agentes tixotrópicos, a adição do sal de ácido gordo ou do ácido gordo não só aumenta a estabilidade física, mas também produz um aumento simultâneo da viscosidade aparente. As proporções de sal de ácido gordo ou ácido gordo para o agente tixotrópico na gama desde 0,02 até 0,4 por cento numa base ponderal de sal do ácido gordo e desde 0,1 até 2,5 por cento numa base ponderal do agente tixotrópico são usualmente suficientes para proporcionarem estes benefícios simultâneos e, por conseguinte, a utilização destes ingredientes nestas proporções é o mais preferido.

Outros ingredientes convencionais podem ser incluídos nestas composições em pequenas quantidades, geralmente menos de 3 por cento numa base ponderal, tais como perfumes, conservantes, materiais e pigmentos de tintas, e semelhantes, sendo todos certamente estáveis ao composto branqueador de cloro e em alta alcalinidade (propriedades de todos os componentes). Especialmente preferido para a coloração são as ftalocianinas e polissulfuretos clorados de aluminossilicato que produzem, respectivamente, agradáveis colorações verde e azul. Pode ser empregue  $\text{TiO}_2$  para enbranquecimento ou neutralização de sombras.

As composições detergentes para máquina de lavar louça automática líquidas deste invento são prontamente empregues de modo conhecido para a lavagem de pratos e outros utensílios de cozinha e semelhantes numa máquina de lavar louça automática, provida com um dispensador de detergente adequado, num banho de lavagem aquoso que contém uma quantidade eficaz da composição, geralmente suficiente para encher ou encher parcialmente a cavidade do dispensador automático da máquina particular a ser utilizada.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DO INVENTO

O invento pode ser posto em prática de várias maneiras e numerosas encorporações específicas serão descritas para ilustrar o invento com referência aos exemplos que se seguem.

Todas as quantidades de proporções referidas até aqui são numa base ponderal da composição, a menos que indicado de outra maneira.

#### Exemplo 1

Foram formuladas as seguintes fórmulas:

QUADRO 1

|                                                                                          | A                      | B    | C    | D    | E    | F    | G    | H    | I    | J    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Sulfato de sódio anidro                                                                  | 6,0                    | 6,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
| Solução de hipoclorito de sódio a 13 % (13 % de cloro disponível)                        | 1,3                    | 1,3  | 1,3  | 1,3  | 1,3  | 1,3  | 1,3  | 1,3  | 1,3  | 1,3  |
| Sódio/dissilicato                                                                        | 13,1                   | 13,1 | 17,2 | 17,2 | 17,2 | 17,2 | 17,2 | 13,7 | 13,7 | 17,2 |
| Éter dissulfonato de dodecildifenilo                                                     | 0,46                   | 0,46 | 0,46 | 0,46 | 0,46 | 0,46 | 0,46 | 0,46 | 0,46 | 0,46 |
| Éter fosfato Monodi etoxâmico                                                            | 0,16                   | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Ácido esteárico                                                                          | 0,15                   | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,25 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| Carbonato de potássio                                                                    | -                      | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 8,0  | -    | -    |
| Carbonato de sódio anidro                                                                | 4,0                    | 4,0  | 4,0  | 4,0  | 4,0  | 4,0  | 4,0  | 2,0  | 10,0 | 4,0  |
| Hidróxido de sódio (38 %)                                                                | 4,92                   | 4,92 | 3,42 | 3,42 | 3,55 | 3,28 | 3,28 | 3,42 | 3,42 | 3,42 |
| Carbopol 614                                                                             | 0,75                   | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 1,0  | 0,5  | 0,5  | 0,75 | 0,75 | 0,75 |
| Norasol LMW-45NX (dispersão em água a concentração de 45 % de estruturador poliacrílico) | 4,5                    | 4,5  | 4,5  | 2,25 | 4,5  | 3,6  | 3,6  | 4,5  | 4,5  | -    |
| Água amaciada                                                                            | <-----Equilíbrio-----> |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Sokalan PA 30CL                                                                          |                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Norasol LMW-45NX                                                                         |                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Norasol QR1014                                                                           |                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Norasol A-1                                                                              |                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Serdet DCK 30 C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> 3EO SO <sub>3</sub> -Na <sup>+</sup>      |                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| SLS C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> 3OE SO <sub>3</sub> -Na <sup>+</sup>                |                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Akypo MB 2621                                                                            |                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

O processo para a formação das formulações (A-O) compreende a formação de uma primeira solução aquosa A' por adição à temperatura ambiente sob condições de mistura a água em primeiro lugar da dispersão do Norasol LMW-45NX, em segundo lugar do Carbopol 614 e em terceiro lugar de uma quantidade suficiente de soda cáustica (hidróxido de sódio) para justamente neutralizar o polímero de policarboxilato. Uma segunda solução aquosa (B') é formada pela adição à temperatura ambiente sob condições de mistura à água, em primeiro lugar do sal estruturador, em segundo lugar do sulfato de sódio, em terceiro lugar do dissilicato de sódio e, por último, do equilíbrio da soda cáustica. Uma terceira solução aquosa (C') que é intitulada de pré-mistura é formada a 60-70 °C por adição à água (3 partes) de, em primeiro lugar,

éter dissulfonato de dodecildifenilo (0,46 partes) e, em segundo lugar, de ácido esteárico (0,15 partes). A Solução B' é adicionada à temperatura ambiente sob condições de mistura à Solução A'. Às soluções misturadas A' e B' à temperatura ambiente sob condições de mistura é adicionada a terceira Solução C'. As soluções A', B' e C' combinadas é adicionada uma solução de hipoclorito a 13 % para se formarem as formulações finais A-O.

### Exemplo III

As soluções A-O foram testadas à remoção de sujidades sobre pratos num teste de multi-sujidades padrão utilizando uma Bosch SMS521 (máquina de lavar louça) a 65 °C em que 3 mL de ajudante de enxaguamento Galaxi vendido por Colgate-Palmolive Co. foram utilizados. Foi usado um sistema de classificação de 1 a 10, com 10 a representar uma remoção de sujidades máxima.

### Teste de Limpeza de Multi-Sujidades

#### Remoção de Sujidades (classificação de 1 a 10)

|                                          | A    | B    | C    | D    | E | F | G | H | I    | J |
|------------------------------------------|------|------|------|------|---|---|---|---|------|---|
| Papas de aveia<br>(talheres e pratos)    | 8,0  | 8,1  | 7,4  |      |   |   |   |   | 6,8  |   |
| Arroz<br>(talheres e recipientes)        | 8,5  | 9,25 | 7,5  | 6,6  |   |   |   |   | 7,25 |   |
| Molho branco<br>(recipientes de cozinha) | 9,25 | 8,8  | 8,25 | 8,25 |   |   |   |   | 9,25 |   |

Teste de Limpeza de Multi-Sujidades (continuação)

Remoção de Sujidades (classificação de 1 a 10)

|                                          | <u>K</u> | <u>L</u> | <u>M</u> | <u>N</u> | <u>O</u> | <u>Galaxy</u> |
|------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------------|
| Papas de aveia<br>(talheres e pratos)    | 7,6      | 7,4      |          |          |          | 6,2           |
| Arroz<br>(talheres e recipientes)        | 6,5      | 6,6      |          |          |          | 7,5           |
| Molho branco<br>(recipientes de cozinha) | 8,5      | 7,2      |          |          |          | 8,8           |

TESTE DE LIMPEZA DE MULTI-SUJIDADES

Este método permite avaliar a remoção de sujidades críticas sobre vários itens representativos de recipientes de cozinha bem como o desempenho em copos sujos.

METODOLOGIA

- . Máq. de lavar louça: Bosch SMS 5021
- . Ajuda para enxaguamento: Galaxy 3 mL
- . Dosagem recomendada: Gel esmeralda 55 g  
Galaxy 55 g
- . Carga da máquina:
  - Cesto inferior: 6 pratos com sujidades de papas de aveia  
1 prato de aço inoxidável com sujidades de arroz  
1 prato de aço inoxidável com molho branco (mistura feita com leite, farinha e manteiga)
  - Cesto dos talheres: com arroz (2 colheres, 2 facas e 2 garfos)

com papas de aveia (2 colheres e 2 facas)

Cesto superior: 8 copos sujos com molho de tomate  
8 copos sujos com bebida de coco  
8 copos sujos com leite.

Foram testados simultaneamente 4 produtos em 4 máquinas de lavar louça de acordo com o processo estatístico feito em "quadrado latino". Um ciclo de lavagem com 4 réplicas por produto.

- . O valor do pH é 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 CaCoz.

#### AVALIAÇÃO

- . Cada recipiente de cozinha é avaliado de acordo com uma escala desde 0 (nenhuma remoção) até 10 (remoção completa da sujidade).
- . Os copos são avaliados numa caixa de visionamento:
  - . desempenho global (desde 0 até 10)
  - . por item de desempenho como
    - . formação de filme [numa escala desde 0 até 4 (ausência de filme)]
    - . formação de manchas [0 até 4 (ausência de manchas)]
    - . redeposição de sujidades (0 até 4)

São mostrados exemplos de resultados no quadro anterior.

|                                                                                    | A                     | B   | C                     | D   | E                | F   | G   | H                           | I                     | J   |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----|-----------------------|-----|------------------|-----|-----|-----------------------------|-----------------------|-----|
| <u>DADOS REOLÓGICOS À TA</u>                                                       |                       |     |                       |     |                  |     |     |                             |                       |     |
| 1. $G'$ (Pa) <sup>2</sup>                                                          | 57                    | 56  | 21                    |     |                  | 13  | 3   | 56                          |                       | 25  |
| 2. $G''$ (Pa)                                                                      | 24                    | 27  | 13                    |     | muito<br>espesso | 8,5 | 4,5 | 27                          |                       | 15  |
| 3. $M$ (Pa·S) <sup>3</sup>                                                         | 1,5                   | -   | 1,6                   |     |                  | 1,4 | 0,9 |                             |                       |     |
| <u>APARÊNCIA</u>                                                                   | -----translúcido----- |     |                       |     |                  |     |     | trans-<br>lucidez<br>branca | trans-<br>lúci-<br>do |     |
| <u>ESTABILIDADE DO CLORO À TA</u><br>(cloro que permanece após<br>3 meses)         | 61%                   | 59% | 63%                   | 72% |                  |     |     | 59%                         | 52%                   | 75% |
| <u>ESTABILIDADE FÍSICA</u><br>(à TA após 3 meses de idade<br>presença de sinérese) | OK                    | OK  | OK <sup>4</sup>       | OK  | OK               | OK  | OK  | OK                          | OK                    | OK  |
|                                                                                    |                       |     | separação<br>de fases |     |                  |     |     |                             |                       |     |

K L M N O

DADOS REOLÓGICOS À TA

|                            |    |    |                 |                 |                 |    |   |    |    |
|----------------------------|----|----|-----------------|-----------------|-----------------|----|---|----|----|
| 1. $G'$ (Pa) <sup>2</sup>  | 15 | 10 |                 |                 |                 | 13 | 3 | 56 | 25 |
| 2. $G''$ (Pa)              | 12 | 13 | OK <sup>5</sup> | OK <sup>5</sup> | OK <sup>5</sup> |    |   |    |    |
| 3. $M$ (Pa·s) <sup>3</sup> |    |    |                 |                 |                 |    |   |    |    |

APARÊNCIA

|translúcido|

ESTABILIDADE DO CLORO À TA

78% 77%

(cloro que permanece após  
3 meses)

ESTABILIDADE FÍSICA

OK OK<sup>4</sup>

(à TA após 3 meses de  
idade; presença de  
sinérese)

separação  
de fases

<sup>1</sup> Conforme medido em CARRIMED Modelo CSL (célula: cone-placa-abertura: 53  
mícron - ângulo do cone: 4 graus - diâmetro do cone: 2 cm) operação em  
modo de oscilação sob experiência de "recuperação da estrutura (regis-  
tado 11 84 segundos após a destruição da estrutura - frequência: 1 Hz -  
momento: 100 MN·m. Testado após um mês.

<sup>2</sup> Registado em Rheomat 108 a  $17,7 \text{ s}^{-1}$ . Testado após duas semanas.

<sup>3</sup> Presença de separação de fases a 35 °C após um mês de idade.

<sup>4</sup> Para dispersão de ácido esteárico.

### DETERMINAÇÃO REOLÓGICA

CARRIMED (modelo: CSL 100): Este aparelho está equipado para operar em modo de oscilação de maneira a avaliar completamente o comportamento viscoelástico da Carbopol - com base em géis No P. Este método é atractivo pela sua caracterização "em profundidade" das estruturas de gel porque muitas experiências podem ser levadas a cabo para testar completamente uma amostra.

Uma experiência feita normalmente sobre géis é a "Recuração da Estrutura": esta permite caracterizar o modo como a estrutura de gel é recuperada após rotura por um alto stress constante:

#### CONDIÇÕES DE MEDIDA DA RECUPERAÇÃO DA ESTRUTURA:

As amostras são estudadas primeiramente após uma semana de idade (i.e. quando a estrutura é obtida) e depois após envelhecimento (1 mês, 2 meses, 3 meses) a diferentes temperaturas de armazenamento.

Observa-se que os géis Carbopol NOP são estabilizados reologicamente dentro de 2 semanas - período de um mês.

- . Célula para medição: Cone-Placa (abertura: 53  $\mu\text{m}$ ; ângulo do cone: 4°; diâmetro do cone: 2 cm).
- . A estrutura gel é rompida. primeiro por um stress constante de 400 N/m<sup>2</sup> durante 1'. Após um tempo de equilíbrio de 10 s, o módulo de armazenamento (G') representativo da componente elástica e o módulo de perda (G'') representativo da componente viscosa são determinados em relação ao tempo de recuperação. Em modo de oscilação:

Condições de Medida: Momento: 100  $\mu\text{N}\cdot\text{m}$

Frequência de oscilação: 1 Hz

Temp. de termostatização: 20°C

Observa-se que os módulos são estabilizados a cerca de 20' (1200 s).

RHEOMAT 30 (CONTRAVES): Este aparelho observa o princípio do viscosímetro rotativo operando em modo contínuo para determinar as viscosidades aparentes numa larga gama de razões de corte (30-32 valores).

PRINCÍPIO: A célula de medição concêntrica tem como base a cabeça de medição e um tubo de medição rigidamente acoplado em conjunto, sendo as sacudidelas de medição dirigidas por um motor de CC. O momento de rotura exercido pela amostra resulta numa mudança da corrente de armadura do motor. Traduzido em viscosidade, stress de corte e razão de corte a partir das medições. Os dados são em seguida analisados em termos de

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

ou

Lei de Bingham ( $G = G_0 + \mu \delta$ )

em que:  $G$  = stress de corte;  $\delta$  = gradiente de razão de corte;  
 $\mu$  = viscosidade.

(Tipo de célula: regulação B)

(Temp. de medição: 25 °C).

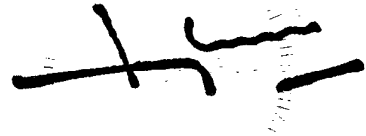
RHEOMAT 108 (CONTRAVES): Usa o mesmo princípio do Rheomat 30. Mas só opera a uma razão de corte escolhida apropriada para condições e amostra testada.

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

REGULAÇÃO PARA FÓRMULAS COM BASE EM CARBOPOL:

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

(Mínimo valor detectado: 0,8 Po s)



REGULAÇÃO PARA SOLUÇÕES ESMERALDA:

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

(Mínimo valor detectado: 0,2 Po s)

CÉLULA 2:

Medida do diâmetro da fenda: 32,54 mm

Medida da sacudidela: 24 mm.

ESTABILIDADE FÍSICA: As amostras são armazenadas em pequenos recipientes de vidro (castanhos para evitar a influência dos UV) e a estabilidade física é visualmente determinada após envelhecimento a 3 temperaturas de armazenamento: 4 °C, 35 °C e temperatura ambiente (TA).

A amostra é considerada como fisicamente estável quando não se observa nenhuma presença de sinérese ao longo do envelhecimento (sinérese: separação de líquido do gel no fundo do recipiente de vidro para estruturas esmeralda).

Exemplo IV

As fórmula A-I foram formuladas de acordo com o seguinte processo.

|                                 | A     | B     | C     | D     | E     |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Carbopol 614                    | 1,0   | 1,0   | 0     | 0     | 0     |
| Poligel DK                      | 0     | 0     | 1,0   | 1,2   | 0     |
| Gantrez (13 %)                  | 0     | 0     | 0     | 0     | 21,34 |
| Silicato de sódio<br>(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<br>K-<br>7058N (45 %) | 18,5  | 7,75  | 7,75  | 7,75  | 13,9  |
| Acusol 445 N<br>(45 %)          | 0     | 7,75  | 7,75  | 7,75  | -     |
| Carbonato de<br>sódio           | 6,0   | 6,0   | 6,0   | 0     | 0     |
| Fluoreto de<br>sódio            | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Dowfax 3B2<br>(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 |
| Fragância                       | 0,03  | 0,03  | 0,03  | 0,03  | 0,03  |
| Estearato<br>sódio              | 0     | 0     | 0     | 0     | 0,1   |

|                   | A        | B        | C        | D        | E        |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Água              | equilíb. | equilíb. | equilíb. | equilíb. | equilíb. |
| Benzoato de sódio |          |          |          |          |          |
| Densidade         | 1,28     | 1,27     | 1,26     | 1,27     | 1,22     |
| Manchamento (2)   | 1,6      | 1,25     | 1,20     | -        | 1,0      |
| Filme (3)         | 3,0      | 2,1      | 2,1      | -        | 3,0      |
| Viscosidade       | 6750     | 3700     | 4700     | 5750     | 3400     |
| Cl Méd.% sódio    | 0,99     | 1,01     | 1,33     | 1,10     | 1,05     |

- (1) Ácido gordo é uma mistura de ácido esteárico e ácido palmítico - proporção de 1:1
- (2) Testado de acordo com ASTM D-3566-79
- (3) Testado de acordo com ASTM D-3566-79
- (4) Brookfield HATD Model Spindle Nº 4 20 rpm; leitura à TA feita após 90 segundos do corte no exemplo.

Exemplo IV (cont.)

As fórmula A-I foram formuladas de acordo com o seguinte processo.

|                                 | F     | G     | H     | I     |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Carbopol 614                    | 1,0   | 1,0   | 1,0   | 1,0   |
| Poligel DK                      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Gantrez (13 %)                  | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Silicato de sódio<br>(47,5 %)   | 25,0  | 25,0  | 25,0  | 25,0  |
| NaOH (50 %)                     | 4,5   | 4,5   | 4,5   | 4,5   |
| Good-Rite<br>K-<br>7058N (45 %) | 9,25  | 7,75  | 7,75  | 7,75  |
| Acusol 445 N<br>(45 %)          | 9,25  | 7,75  | 7,75  | 7,75  |
| Carbonato de<br>sódio           | 0     | 5     | 5     | 5     |
| Fluoreto de<br>sódio            | 0     | 6     | 6     | 0     |
| Dowfax 3B2<br>(45 %)            | 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  |
| Corante                         | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 |
| Fragância                       | 0,03  | 0,03  | 0,03  | 0,03  |
| Estearato<br>sódio              | 0,1   | 0     | 0,1   | 0     |

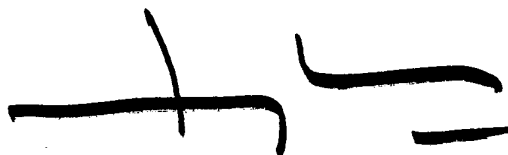
|                   | F        | G        | H        | I        |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| Água              | equilíb. | equilíb. | equilíb. | equilíb. |
| Benzoato de sódio |          |          |          | 1,5      |
| Densidade         | 1,23     | 1,32     | 1,32     |          |
| Manchamento (2)   | 1,0      | 1        | 2        |          |
| Filme (3)         | 2,6      | 2,0      | 2        |          |
| Viscosidade       | 2800     | 3980     | 3620     | 6500     |
| Cl Méd.% sódio    | 1,04     | 0,93     | 0,94     | 1,05     |

- (1) Ácido gordo é uma mistura de ácido esteárico e ácido palmítico - proporção de 1:1
- (2) Testado de acordo com ASTM D-3566-79
- (3) Testado de acordo com ASTM D-3566-79
- (4) Brookfield HATD Model Spindle Nº 4 20 rpm; leitura à TA feita após 90 segundos do corte no exemplo.

As fórmulas anteriores foram feitas fazendo uma primeira solução aquosa do polímero reticulado, tal como Carbopol 614, à temperatura ambiente e neutralizando subsequentemente o polímero sob agitação suave à temperatura ambiente primeiro com o silicato de sódio e em seguida o hidróxido de sódio. O polímero 7058 foi em seguida adicionado com formação de lama seguida do polímero 44 SN. À solução resultante foi adicionado com formação de lama o carbonato de sódio, em seguida uma solução aquosa do NaF (se presente), em seguida uma emulsão de Dowfax 3B2 e o ácido gordo ou estearato de sódio, em seguida o branqueador foi adicionado com formação de lama e, finalmente, a fragância foi adicionada com formação de lama e, se foram adicionados A/203 ou benzoato de sódio, eles são adicionados a seguir à composição com agitação.

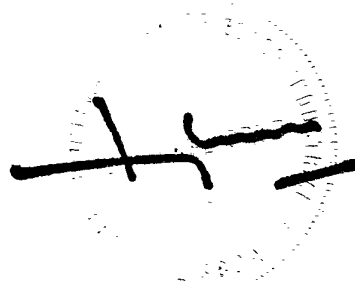
A emulsão de Dowfax 3B2 e ácido gordo ou estearato de sódio foi formada aquecendo primeiro o Dowfax 3B2 até uma temperatura de 70-80 °C e o ácido gordo ou estearato de sódio em pó foi adicionado ao Dowfax 3B2 com agitação. A emulsão aquecida formada foi em seguida adicionada à mistura.

Lisboa, 29 de Maio de 1992



**J. PEREIRA DA CRUZ**

Agente Oficial da Propriedade Industrial  
RUA VICTOR GORDON, 10-A 3.º  
1200 LISBOA



### REIVINDICAÇÕES

1ª. Composição aquosa para máquina de lavar louça automática, caracterizada por compreender aproximadamente, numa base ponderal:

- (a) 0 até 20 % de pelo menos um sal estruturador isento de fosfato;
- (b) 1 até 20 % de silicato de metal alcalino;
- (c) 0 até 8 % de hidróxido de metal alcalino;
- (d) 0 até 5 % de material activo detergente orgânico;
- (e) 0 até 5 % de diminuidor de espuma;
- (f) composto branqueador à base de cloro numa quantidade até proporcionar 0,2 até 4 % de cloro disponível;
- (g) 1 até 20 % de pelo menos um poliacrilato de baixa peso molecular;
- (h) 0 até 2,0 % de um ácido gordo de cadeia longa ou um seu sal metálico;
- (i) 0 até 8 % de sulfato de sódio;
- (j) 0,1 até 2,5 % de pelo menos um agente espessante polimérico; e
- (k) água,

em que a referida água está ligada a outros ingredientes referidos na referida composição.

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

3ª. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por o diminuidor de espuma se situar numa gama desde 0,1 até 1,5 %.

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

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

6ª. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por o diminuidor de espuma ser um éster de alquil-fosfato ácido ou um éster de ácido alquifosfórico que contém um ou dois grupos alquilo  $C_{12-20}$  ou alquilo  $C_{12-20}$  etoxilado.

7ª. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por a quantidade de componentes ser tal que quando a composição é diluída até 10 g/l, o pH da composição diluída se situa numa gama desde 11,2 até 13,5.

8ª. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a concentração do referido ácido gordo se situar numa gama desde 0,005 até 2,0 % numa base ponderal.

9ª. Método de limpeza de recipientes e utensílios de cozinha sujos numa máquina de lavar louça automática, caracterizado por compreender o contacto dos recipientes e utensílios de cozinha sujos numa máquina de lavar louça automática com um banho de lavagem aquoso que nele tem dispersa uma quantidade eficaz da composição de acordo com a reivindicação 2 numa quantidade

suficiente para proporcionar um pH do banho de lavagem de pelo menos 11,2.

Lisboa, 29 de Maio de 1992



**J. PEREIRA DA CRUZ**  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
RUA VICTOR CORDON, 10 - A 3.<sup>a</sup>  
1200 LISBOA