(19) INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 760846 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C11D003/37 A C11D003/00 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1995.04.18

(30) *Prioridade:* 1994.05.25 US 248950

(43) *Data de publicação do pedido:*
1997.03.12

(45) *Data e BPI da concessão:*
1999.12.15

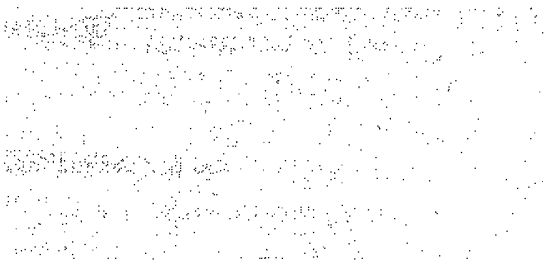
(73) *Titular(es):*
THE PROCTER & GAMBLE COMPANY
ONE PROCTER & GAMBLE PLAZA CINCINNATI, OHIO US

(72) *Inventor(es):*
SHULIN ZHANG US
EUGENE PAUL GOSSELINK US
RANDALL ALAN WATSON US

(74) *Mandatário(s):*
MANUEL GOMES MONIZ PEREIRA
RUA DO ARCO DA CONCEIÇÃO 3, 1º AND. 1100 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* COMPOSIÇÕES CONTENDO POLÍMEROS DE POLIALQUILENOAMINA ETOXILADA/PROPOXILADA COMO AGENTES DISPERSIVOS DA SUJIDADE

(57) *Resumo:*



760 846

DESCRIÇÃO

COMPOSIÇÕES CONTENDO POLÍMEROS DE POLIALQUILENOAMINA ETOXILADA/PROPOXILADA COMO AGENTES DISPERSIVOS DA SUJIDADE

ÂMBITO DA INVENÇÃO

A presente invenção está relacionada com composições de limpeza e suspensão da sujidade, que utilizam polímeros de polialquilenoamina alcoxilada, especialmente etoxilada e/ou propoxilada, para impulsionar a acção de dispersão da sujidade. São disponibilizadas composições com propriedades dispersivas da sujidade melhoradas para a lavagem de tecidos, para a lavagem da louça e para a limpeza de superfícies duras.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os formuladores de detergentes são confrontados com a tarefa de conceber produtos para remover um amplo espectro de sujidades e nódoas dos tecidos. Química e físico-quimicamente, as variedades de sujidades e nódoas cobrem um espectro amplo desde as sujidades polares, como as sujidades proteicas, argilosas e inorgânicas, até às sujidades não polares, como a sujidade da fuligem, do carvão, de produtos secundários da combustão incompleta de hidrocarbonetos e a sujidade orgânica. As composições detergentes têm-se tornado mais complexas à medida que os formuladores tentam disponibilizar produtos que se ocupem concorrentemente de todos os tipos.

Os formuladores têm tido muito sucesso no desenvolvimento de composições dispersivas tradicionais que são particularmente úteis na suspensão de partículas polares, altamente carregadas e hidrofílicas, como a argila. Até agora, contudo, as composições dispersivas concebidas para dispersar e suspender a sujidade e os particulados não polares, de tipo hidrofóbico, têm sido mais difíceis de desenvolver. Sem se desejar ser-se limitado pela teoria, acredita-se que o primeiro passo para a formação da dispersão é a adsorção do agente dispersivo da sujidade à sujidade de interesse. Para sujidades do tipo argiloso, o agente dispersivo da sujidade tem que se adsorver numa superfície carregada negativamente ou numa aresta carregada positivamente. Para os particulados orgânicos, o agente dispersivo da sujidade tem que se adsorver numa superfície hidrofóbica com pouca ou nenhuma carga. Assim, para as sujidades polares, como a argila, usam-se agentes dispersivos com alguma carga, como as poliaminas extremamente etoxiladas e carregadas. Contudo, estes

agentes dispersivos carregados não possuem qualquer força motriz para se adsorverem a particulados não polares, orgânicos.

Verificou-se agora que se podem utilizar composições contendo polímeros de polialquilenoamina alcoxilada, especialmente etoxilada/propoxilada, substancialmente não carregada, para proporcionar uma dispersão eficaz e melhorada da sujidade (especialmente da sujidade não polar) em soluções de lavagem. Além disso, os referidos polímeros de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada parecem branquear/limpar os tecidos e impulsionar a acção de limpeza de composições detergentes para a louça e para superfícies duras.

Concordantemente, é um objectivo da presente invenção disponibilizar composições de limpeza e dispersão da sujidade melhoradas usando polímeros de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada, substancialmente não carregada. É outro objectivo desta invenção disponibilizar um meio para dispersar a sujidade e proporcionar benefícios de branqueamento/limpeza aos tecidos e louça, usando os sistemas dispersivos da sujidade desta invenção. Estes e outros objectivos estão aqui assegurados, como se verá pelas descrições que se seguem.

TÉCNICA ANTERIOR

O uso de aminas etoxiladas é referido nas seguintes Patentes US 4,891,160; US 4,676,921; e US 4,597,898. Utilizações adicionais de polímeros de polialquilenoaminas estão referidos nas seguintes Patentes US 5,183,601; US 4,654,043; US 4,645,611; US 4,634,544; e US 4,171,278. Ver também os Pedidos de Patentes Europeias EP 206,513 A1 e EP 042,187 A1.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção engloba composições dispersivas da sujidade compreendendo polímeros de polialquilenoamina alcoxilada, preferencialmente etoxilada e/ou propoxilada, substancialmente não carregada.

Quando aqui utilizado, o termo "etoxilato/propoxilato" designa aquelas unidades alcoxilato que estão no âmbito desta invenção, como definido a seguir. Os polímeros de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada são usados numa quantidade efectiva nas composições e processos desta invenção. Por "quantidade efectiva" pretende

designar-se uma quantidade que é suficiente, sob quaisquer condições de teste comparativas que sejam usadas, para realçar a dispersão da sujidade em soluções de lavagem e para proporcionar branqueamento e/ou limpeza ao substrato alvo. Assim, numa operação de lavagem de tecidos, o substrato alvo será tipicamente um tecido sujo com, por exemplo, várias nódoas de comida. Para a lavagem automática da louça, o substrato alvo pode ser, por exemplo, uma chávena ou pires de porcelana com manchas de chá ou um prato de polietileno manchado com molho de carne. As condições de teste variarão, dependendo do tipo de equipamento de lavagem usado e dos hábitos do utilizador. Assim, as máquinas de lavar roupa que são carregadas pela frente, do tipo usado na Europa, geralmente usam menos água e concentrações de detergente mais elevadas que as máquinas do tipo utilizado nos EUA, que são carregadas pelo topo. Algumas máquinas têm ciclos de lavagem consideravelmente mais longos que outras. Alguns utilizadores escolhem usar água muito quente, outros usam água morna ou mesmo fria nas operações de lavagem da roupa. Obviamente, o desempenho do agente dispersivo da sujidade será afectado por tais considerações, e as quantidades usadas em composições detergentes e dispersivas da sujidade totalmente formuladas podem ser ajustadas adequadamente.

Preferencialmente, as composições dispersivas da sujidade compreendem, pelo menos, 0,1%, preferencialmente, entre 0,1% e 15%, mais preferencialmente, entre 0,5% e 10%, em peso da composição, de polímeros de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada. As polialquilenoaminas compreendem um esqueleto contendo azoto, com uma massa molecular média entre 600 e 10 000, preferencialmente, entre 1 000 e 3 000. Os referidos polímeros possuem uma alcoxilação média entre 0,5 e 10, preferencialmente, entre 0,7 e 8, mais preferencialmente, entre 0,7 e 4, por azoto, desde que quando a composição for uma composição líquida para a lavagem da roupa, a quantidade de polímero de polialquilenoamina não seja **20** ppm em 2 000 ppm da composição e o polímero de polialquilenoamina não seja um polímero com uma massa molecular média de 600, possuindo uma etoxilação média de 3, ou um polímero com uma massa molecular média de 1 800, possuindo uma etoxilação média de 5. Além disso, os referidos polímeros de polialquilenoamina alcoxilada podem compreender até 4, mas preferencialmente 1 ou menos, propoxilatos ou unidades alcoxilato mais longas, por local disponível nos azotos. Por "por local disponível nos azotos" pretende dizer-se que cada H do grupo NH pode estar substituído por até 4 propoxilatos ou unidades alcoxilato mais longas. Assim, após a alcoxilação de um local

NH_2, podem existir até 8 propoxilatos ou unidades alcoxilato longas ligadas ao azoto. Preferencialmente, as unidades propoxilato ou alcoxilato mais longas, nos sistemas alcoxilato, são adicionadas à polialquilenoamina primeiro, antes das unidades etoxilato.

A invenção engloba ainda composições compreendendo entre 1% e 55% de um agente tensioactivo detersivo e polímeros de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada.

Adicionalmente, a invenção engloba composições detergentes, incluindo detergentes para a roupa, barras detergentes, detergentes para a lavagem automática da louça e detergentes para limpar superfícies duras, compreendendo agentes tensioactivos convencionais e outros ingredientes detersivos.

A invenção também engloba um método para melhorar a acção de composições detergentes relativamente à dispersão da sujidade, o qual compreende adicionar a estas composições uma quantidade eficaz de um polímero de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada. Isto proporciona um método para branquear e/ou limpar tecidos, superfícies duras ou louça, que compreende contactar os referidos tecidos, superfícies duras ou louça com um meio aquoso compreendendo as referidas composições. Mais uma vez, sem se desejar ser-se limitado pela teoria, acredita-se que os benefícios de branqueamento/limpeza são obtidos pela suspensão da sujidade e do material particulado na solução de lavagem, evitando assim a sua redeposição no tecido ou noutras superfícies na solução de lavagem. Estes benefícios surgem após ciclos repetidos de sujidade/lavagem. O número de ciclos necessário para o benefício se tornar visível depende da quantidade de agente dispersivo da sujidade usada no ciclo de lavagem, do nível de sujidade presente na solução de lavagem e da eficiência global do detergente-base ao qual o agente dispersivo da sujidade é adicionado.

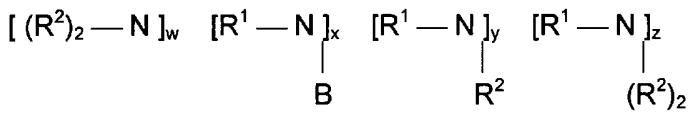
Como assunto prático, e não como limitação, as composições e processos desta invenção podem ser ajustados para proporcionar na ordem de, pelo menos, uma parte por dez milhões de espécie activa polímero de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada no meio de lavagem aquoso e proporcionarão, preferencialmente, entre 0,1 ppm e 700 ppm, mais preferencialmente, entre 0,5 ppm e 500 ppm, ainda mais preferencialmente, entre 1 ppm e 100 ppm, da espécie polímero de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada no meio de lavagem.

Todas as percentagens, razões e proporções aqui apresentadas são em peso, excepto quando especificado de outra forma.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Em contraste com os polímeros carregados da técnica, os polímeros de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada desta invenção são substancialmente não carregados, de baixa massa molecular, solúveis em água e ligeiramente alcoxilados, preferencialmente etoxilados/propoxilados. Por "ligeiramente" pretende dizer-se que os polímeros desta invenção têm uma média de 0,5 a 10 alcoxilações por azoto. Por "substancialmente não carregado" pretende dizer-se que não há mais de 2 cargas positivas por cada 40 azotos presentes no esqueleto do polímero de polialquilenoamina.

As polialquilenoaminas etoxiladas/propoxiladas preferidas desta invenção têm a fórmula:



onde cada R^1 é, independentemente C_2-C_{12} alquileno, alquenileno, arileno ou alcarileno; cada R^2 é, independentemente H, um grupo alquilo em C_1-C_8 linear, ramificado ou cíclico, fenilo, benzilo, um grupo aroílo ou alcanoílo em C_1-C_8, especialmente benzoílo, ou o grupo -- L -- X; onde X é um grupo não iónico, especialmente H, ou um grupo aniónico, como o sulfato, e L é uma cadeia hidrofílica que contém a porção polioxialquileno $[(R^5O)_{m'}(CH_2CH_2O)_{n'}(R^5O)_{m''}(CH_2CH_2O)_{n''}]$, onde cada R^5 é, independentemente H, alquileno ou hidroxialquileno em C_3-C_4, m' + m'' = m, n' + n'' = n, onde m está entre 0 e 4, n está entre 0 e 16, preferencialmente entre 0 e 10, m + n está entre 1 e 16, preferencialmente entre 1 e 10, e desde que, pelo menos, 0,5 dos grupos R^2 por azoto seja -- L -- X; w é 1 ou 0, desde que, quando w = 0, cada R^1 terminal seja, independentemente alquilo, alquenilo, arilo ou alcarilo em C_2-C_{12}; x + y + z é, pelo menos, 14; e B representa uma continuação desta estrutura por ramificação. O referido polímero possui uma alcoxilação média entre cerca de 0,5 e 10 por azoto, desde que quando a composição for uma composição líquida para a lavagem da roupa, a quantidade de polímero de polialquilenoamina não seja **20** ppm

em 2 000 ppm da composição e o polímero de polialquilenoamina não seja um polímero com uma massa molecular média de 600, possuindo uma etoxilação média de 3, ou um polímero com uma massa molecular média de 1 800, possuindo uma etoxilação média de 5.

Embora os esqueletos ramificados sejam preferidos, são possíveis esqueletos poliméricos lineares e cíclicos. As proporções relativas de grupos amina primários, secundários e terciários presentes no polímero, antes da alcoxilação, podem variar, dependendo da forma de preparação. A distribuição dos grupos amina é tipicamente como se segue:

$--CH_2CH_2-NH_2$	25%
$--CH_2CH_2-NH--$	50%
$--CH_2CH_2-N--$	25%

Na fórmula anterior, R^1 pode ser alquileno, alquenileno, alcarileno ramificado ou linear (por exemplo, $--CH_2CH_2--$, $--CH_2--CH_2--CH_2--$, $--CH_2-C(C_6H_5)H--$). R^1 é, preferencialmente, alquileno em C_2-C_6. Contudo, para as polialquilenoaminas e polialquilenoiminas etoxiladas, especialmente a massas moleculares mais elevadas, os alquilenos em C_2-C_3 (etileno, propileno) são preferidos para R^1, sendo o etileno especialmente preferido.

Pelo menos, 0,5 dos grupos R^2 por azoto são, preferencialmente, o grupo -- L – X. Na fórmula anterior, a cadeia hidrofílica L geralmente consiste inteiramente na porção polioxialquileno $[(R^5O)_{m'}(CH_2CH_2O)_{n'}(R^5O)_{m''}(CH_2CH_2O)_{n''}]$. Os grupos $--(R^5O)_{m'}$ ou m'' e $--(CH_2CH_2O)_{n'}$ ou n'' da porção polioxialquileno podem ser misturados uns com os outros (por exemplo, ordenados aleatoriamente) ou, preferencialmente, formar blocos de grupos $--(R^5O)_{m'}$ ou m'' e $--(CH_2CH_2O)_{n'}$ ou n''. R^5 é, preferencialmente, C_3H_6 (propileno). Para esta invenção, m está preferencialmente, entre 0 e 4, sendo, mais preferencialmente, 0, ou seja, a porção polioxialquileno consiste inteiramente no grupo $--(CH_2CH_2O)_{n'}$ ou n''. O grupo $--(CH_2CH_2O)_{n'}$ ou n'' compreende, preferencialmente, em média, pelo menos, 85% em peso da porção polioxialquileno e, mais preferencialmente, 100% em peso (isto é, quando m é 0).

Na fórmula anterior, X pode ser qualquer grupo aniónico compatível, especialmente sulfato, ou grupo não iónico. Os grupos não iónicos apropriados incluem grupos éster ou éter alquílicos ou hidroxialquílicos em C_1-C_4, preferencialmente, o éster acetato ou o éter metílico, respectivamente, hidrogénio (H) ou misturas deles. O grupo não iónico particularmente preferido é o H.

Os polímeros de polialquilamina etoxilada/propoxilada particularmente preferidos são as poli(C_2-C_3)alquilenoaminas e poli(C_2-C_3)alquilenoiminas etoxiladas, como as polietilenoaminas (PEAs) e polietilenoiminas (PEIs) etoxiladas.

Nas polialquilenoiminas e polialquilenoaminas, cada átomo de hidrogénio ligado a cada átomo de azoto representa um local activo para a etoxilação subsequente. Estas PEAs podem obter-se por reacções envolvendo amoníaco e dicloreto de etileno. Ver a Patente US 2,792,372, concedida a Dickson em 14 de Maio de 1957, que descreve a preparação de PEAs.

As PEIs usadas na preparação dos compostos da presente invenção possuem uma massa molecular de, pelo menos, 600 antes da etoxilação, o que representa, pelo menos, 14 unidades.

Estas PEIs podem ser preparadas, por exemplo, por polimerização da etilenoimina na presença de um catalisador como o dióxido de carbono, o bissulfito de sódio, o ácido sulfúrico, o peróxido de hidrogénio, o ácido clorídrico, o ácido acético, etc. Métodos específicos para preparar PEIs estão referidos nas Patente US 2,182,306, concedida a Ulrich et al. em 5 de Dezembro de 1939; Patente US 3,033,746, concedida a Mayle et al. em 8 de Maio de 1962; Patente US 2,208,095, concedida a Esselmann et al. em 16 de Julho de 1940; Patente US 2,806,839, concedida a Crowther em 17 de Setembro de 1957; e Patente US 2,533,696, concedida a Wilson em 21 de Maio de 1951.

Métodos para Preparar Aminas Etoxiladas – Os compostos etoxilados da presente invenção podem ser preparados por métodos comuns para etoxilar aminas. Para as poliaminas, como as polialquilenoaminas e polialquilenoiminas, há, preferencialmente, um passo inicial de condensação de óxido de etileno suficiente para originar grupos 2-hidroxietilo em cada local reactivo (hidroxietilação). A quantidade apropriada de óxido

de etileno é depois condensada com estas 2-hidroxietilaminas, usando um hidreto ou hidróxido de metal alcalino (por exemplo, sódio ou potássio) como catalisador, para proporcionar as respectivas aminas etoxiladas. Se desejado, o catalisador de metal alcalino pode ser adicionado quando o passo de hidroxietilação estiver incompleto. Isto resulta numa distribuição menos uniforme da etoxilação através dos locais reactivos, comparativamente a quando se adiciona o catalisador após a hidroxietilação estar completa. O grau total de etoxilação por local reactivo (NH) pode ser determinado de acordo com a fórmula que se segue:

Grau de Etoxilação = E/(AR)

onde E é o número total de moles de óxido de etileno condensadas (incluindo a hidroxietilação), A é o número de moles da amina de partida e R é o número de locais reactivos para a amina de partida.

Como indicado aqui antes, as polialquilenoaminas alcoxiladas desta invenção são substancialmente não carregadas, embora se reconheça que possa estar presente um número limitado de locais carregados positivamente nos polímeros. Assim, esta invenção inclui aqueles polímeros que têm até 2 locais carregados por 40 locais de azoto. Os locais carregados podem ser formados por quaternização ou por protonação com hidrogénio. Acredita-se, contudo, que os intervalos preferidos de pH desta invenção asseguram que os agentes dispersivos da sujidade desta invenção permanecem essencialmente não carregados, na solução de lavagem. Quando os agentes dispersivos da sujidade desta invenção são utilizados, obtém-se um desempenho óptimo com soluções de lavagem nas quais o pH da solução está acima de 9, preferencialmente, entre 9,5 e 12. Este pH pode obter-se com substâncias normalmente conhecidas, como agentes tampão, que são componentes opcionais do sistema de branqueamento desta invenção.

Ingredientes Adicionais

As composições desta invenção podem incluir, opcionalmente, um ou mais materiais adicionais dos detergentes ou outros materiais para ajudar ou realçar o desempenho de limpeza, o tratamento do substrato a limpar ou para modificar a estética da composição detergente (por exemplo, perfumes, pigmentos e corantes). O que se segue são exemplos ilustrativos destes materiais adicionais.

Agentes Tensioactivos Detersivos – Os exemplos não limitativos de agentes tensioactivos úteis para esta invenção, tipicamente em quantidades entre 1% e 55% em peso, incluem os (C_{11}-C_{18})alquilbenzenosulfonatos ("LAS") convencionais e os (C_{10}-C_{20})alquilsulfatos ("AS") primários, de cadeia ramificada e aleatórios convencionais, os (C_{10}-C_{18})alquilsulfatos secundários (2,3) com a fórmula $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$ e $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$, onde x e (y + 1) são inteiros de, pelo menos, 7, preferencialmente, pelo menos, 9, e M é um catião solubilizável em água, especialmente o sódio, sulfatos insaturados como o sulfato de oleílo, os (C_{10}-C_{18})alquilalcoxisulfatos ("AE_xS"; especialmente etoxisulfatos OE 1-7), os (C_{10}-C_{18})alquilalcoxicarboxilatos (especialmente, os etoxicarboxilatos OE 1-5), os éteres (C_{10}-C_{18}) de glicerol, os (C_{10}-C_{18})alquilpoli(glucósidos) e os seus correspondentes poli(glucósidos) sulfatados e os ésteres de ácidos gordos em C_{12}-C_{18} alfa-sulfonados. Se desejado, os agentes tensioactivos não iónicos e anfotéricos convencionais, como os etoxilatos de (C_{12}-C_{18})alquilo ("EA"), incluindo os denominados etoxilatos de alquilo de pico estreito e os alcoxilatos de (C_6-C_{12})alquilfenol (especialmente, etoxilatos e etoxi/propoxi misturados), as (C_{12}-C_{18})betaínas e sulfobetaínas ("sultaínas") e os óxidos de aminas em C_{10}-C_{18} também podem ser incluídos nas composições globais. As N-alquilamidas de ácidos gordos em C_{10}-C_{18} poli(hidroxilados) também podem ser usadas. Os exemplos típicos incluem as N-metilglucamidas em C_{12}-C_{18}. Ver WO 9,206,154. Outros agentes tensioactivos derivados de açúcares incluem as N-alcoxiamidas de ácidos gordos poli(hidroxilados) como as N-(3-metoxipropil)glucamidas em C_{10}-C_{18}. As N-propil até N-hexilglucamidas em C_{12}-C_{18} podem ser usadas para uma formação reduzida de espuma. Os sabões convencionais em C_{10}-C_{20} também podem ser usados. Se se desejar uma formação elevada de espuma, podem utilizar-se os sabões de cadeia ramificada em C_{10}-C_{16}. As misturas de agentes tensioactivos aniónicos e não-iónicos são especialmente úteis. Outros agentes tensioactivos convencionais úteis estão referidos em textos comuns.

Adjuvantes – Os adjuvantes de detergentes podem ser opcionalmente incluídos nas composições desta invenção para ajudar a controlar a dureza mineral. Podem utilizar-se adjuvantes iorgânicos, assim como orgânicos. Os adjuvantes são normalmente utilizados em composições para a lavagem da roupa para ajudar à remoção de sujidades particulares.

A quantidade de adjuvante pode variar grandemente, dependendo do uso final da composição e da sua forma física desejada. Quando presente, as composições compreenderão normalmente, pelo menos, 1% de adjuvante. As formulações líquidas compreendem normalmente entre 5% e 50%, mais normalmente, entre 5% e 30%, em peso, de adjuvante de detergente. As formulações granulares compreendem normalmente entre 10% e 80%, mais normalmente, entre 15% e 50%, em peso, de adjuvante de detergente. Não se pretende, contudo, excluir quantidades inferiores ou superiores de adjuvante.

Os adjuvantes de detergentes inorgânicos ou contendo P incluem, mas não estão limitados aos, sais de metais alcalinos, amónio e alcanolamónio de polifosfatos (exemplificados pelos tripolifosfatos, pirofosfatos e metafosfatos poliméricos vítreos), fosfonatos, ácido fítico, silicatos, carbonatos (incluindo bicarbonatos e sesquicarbonatos), sulfatos e aluminosilicatos. Contudo, os adjuvantes sem fosfato são necessários nalguns casos. De uma forma importante, as composições desta invenção funcionam surpreendentemente bem, mesmo na presença dos denominados adjuvantes "fracos" (em comparação com os fosfatos), como o citrato, ou na denominada situação "underbuilt", que pode ocorrer com adjuvantes de silicato em camada ou à base de zeólitos.

Os exemplos de adjuvantes de silicato são os silicatos de metais alcalinos, particularmente aqueles que possuem uma razão SiO_2:Na_2O no intervalo entre 1,6:1 e 3,2:1 e os silicatos em camada, como os silicatos de sódio em camada descritos na Patente US 4,664,839, concedida em 12 de Maio de 1987 a H. P. Rieck. NaSKS-6 é a marca registada para um silicato em camada cristalino, comercializado pela Hoechst (normalmente aqui abreviado como "SKS-6"). Ao contrário dos adjuvantes do tipo zeólito, o adjuvante de silicato NaSKS-6 não contém alumínio. O NaSKS-6 tem a forma morfológica delta-Na_2SiO_5 de silicato em camada. Pode ser preparado por métodos como aqueles descritos nas Patentes Alemãs DE-A-3,417,649 e DE-A-3,742,043. O SKS-6 é um silicato em camada extremamente preferido para utilização nesta invenção, mas outros silicatos em camada deste tipo, como aqueles que possuem a fórmula geral $NaMSi_xO_{2x+1}.yH_2O$, onde M é sódio ou hidrogénio, x é um número entre 1,9 e 4, preferencialmente, 2, e y é um número entre 0 e 20, preferencialmente, 0, podem ser aqui utilizados. Vários outros silicatos em camada da Hoechst incluem o NaSKS-5, o NaSKS-7 e o NaSKS-11, como formas alfa, beta e

gama. Como notado acima, o delta-Na_2SiO_5 (forma NaSKS-6) é o mais preferido para utilização nesta invenção. Outros silicatos também podem ser úteis como, por exemplo, o silicato de magnésio, que pode servir como agente friável em formulações granulares, como agente estabilizador para branqueadores à base de oxigénio e como um componente dos sistemas de controlo de formação de espuma.

Os exemplos de adjuvantes de carbonato são os carbonatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, como referidos no Pedido de Patente Alemã n.º 2,321,001, publicado em 15 de Novembro de 1973.

Os adjuvantes de aluminosilicato são úteis na presente invenção. Os adjuvantes de aluminosilicato têm uma grande importância na maioria das composições detergentes granulares para serviços pesados, correntemente comercializadas, e também podem ser um ingrediente de adjuvante significativo nas formulações detergentes líquidas. Os adjuvantes de aluminosilicato incluem aqueles que possuem a fórmula empírica:

$$[M_z(zAlO_2)_y].xH_2O$$

onde z e y são inteiros de, pelo menos, 6, a razão molar de z para y está no intervalo entre 1,0 e 0,5 e x é um inteiro entre 15 e 264.

Os materiais de troca iónica de aluminosilicato, que são úteis, estão disponíveis comercialmente. Estes aluminosilicatos podem ter uma estrutura cristalina ou amorfa e podem ser aluminosilicatos naturais ou derivados sinteticamente. Um método para produzir materiais de troca iónica de aluminosilicato está descrito na Patente US 3,985,669, concedida a Krummel et al. em 12 de Outubro de 1976. Os materiais de troca iónica preferidos de aluminosilicatos cristalinos sintéticos, úteis para esta invenção, estão disponíveis sob as designações Zeólito A, Zeólito P(B), Zeólito MAP e Zeólito X. Numa forma de realização especialmente preferida, o material de troca iónica de aluminosilicato cristalino tem a fórmula:

$$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}].xH_2O$$

onde x está entre 20 e 30, especialmente 27. Este material é conhecido como Zeólito A. Os zeólitos desidratados (x = 0-10) também podem ser usados nesta invenção.

Preferencialmente, o aluminosilicato tem um tamanho de partícula de 0,1-10 microns de diâmetro.

Os adjuvantes orgânicos de detergentes apropriados para os objectivos da presente invenção incluem, mas não estão restringidos a, uma grande variedade de compostos de policarboxilato. Tal como aqui utilizado, "policarboxilato" refere-se a compostos que possuem uma pluralidade de grupos carboxilato, preferencialmente, pelo menos, 3 carboxilatos. O adjuvante de policarboxilato pode geralmente ser adicionado à composição na forma ácida, mas também pode ser adicionado na forma de um sal neutralizado. Quando utilizado na forma de sal, os sais de metais alcalinos, como o sódio, o potássio e o lítio, ou de alcanolamónio são preferidos.

Uma variedade de categorias de materiais úteis está incluída nos adjuvantes de policarboxilato. Uma categoria importante de adjuvantes de policarboxilato engloba os éter-policarboxilatos, incluindo o oxidisuccinato, como descritos na Patente US 3,128,287, concedida a Berg em 7 de Abril de 1964 e na Patente US 3,635,830, concedida a Lamberti et al. em 18 de Janeiro de 1972. Ver também os adjuvantes "TMS/TDS" da Patente US 4,663,071, concedida a Bush et al. em 5 de Maio de 1987. Os éter-policarboxilatos adequados também incluem compostos cíclicos, particularmente compostos alicíclicos, como aqueles descritos nas Patentes US 3,923,679; US 3,835,163; US 4,158,635; US 4,120,874 e US 4,102,903.

Outros adjuvantes de detergência úteis incluem os éter-hidroxipolicarboxilatos, os copolímeros de anidrido maleico com etileno ou éter metilvinílico, o ácido 1,3,5-trihidroxibenzeno-2,4,6-trisulfónico e o ácido carboximetiloxisuccínico e os vários sais de metais alcalinos, amónio e amónio substituído de ácidos poliacéticos, como o ácido etilenodiaminotetracético e o ácido nitriloacético, assim como policarboxilatos como o ácido melítico, o ácido succínico, o ácido oxidisuccínico, o ácido polimaleico, o ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico, o ácido carboximetiloxisuccínico e os sais solúveis destes compostos.

Os adjuvantes de citrato, por exemplo, o ácido cítrico e sais solúveis deste (particularmente, o sal de sódio), são adjuvantes de policarboxilato de particular importância para formulações detergentes líquidas para serviços pesados, devido à sua biodegradabilidade e à sua disponibilidade a partir de recursos renováveis. Os citratos também podem ser usados em composições granulares, especialmente em

combinação com adjuvantes à base de zeólitos e/ou silicato em camadas. Os oxidisuccinatos também são especialmente úteis nestas composições e combinações.

Também adequados para as composições detergentes da presente invenção são os 3,3-dicarboxi-4-oxa-1,6-hexanodioatos e os compostos relacionados descritos na Patente US 4,566,984, concedida a Bush em 28 de Janeiro de 1986. Outros adjuvantes de ácido succínico úteis incluem os ácidos (C_5-C_{20})alquil- e alquenilsuccínicos e os seus sais. Um composto deste tipo particularmente preferido é o ácido dodecenilsuccínico. Exemplos específicos de adjuvantes de succinato incluem: o laurilsuccinato, o miristilsuccinato, o palmitilsuccinato, o 2-dodecenilsuccinato (preferido) e o 2-pentadecenilsuccinato. Os laurilsuccinatos são os adjuvantes preferidos deste grupo e estão descritos no Pedido de Patente Europeia 0,200,263, publicado em 5 de Novembro de 1986.
Outros policarboxilatos apropriados estão descritos na Patente US 4,144,226, concedida a Crutchfield et al. em 13 de Março de 1979 e na Patente US 3,308,067, concedida a Diehl em 7 de Março de 1967. Ver também a Patente US 3,723,322, concedida a Diehl.

Os ácidos gordos, por exemplo, os ácidos monocarboxílicos em C_{12}-C_{18}, também podem ser incorporados nas composições, isoladamente ou em combinação com os adjuvantes acima referidos, especialmente com os adjuvantes de citrato e/ou succinato, para proporcionar uma actividade de adjuvante adicional. Esta utilização de ácidos gordos resultará geralmente numa diminuição da formação de espuma, o que deve ser considerado pelo formulador.

Em situações em que se podem usar adjuvantes à base de fósforo e especialmente na formulação de barras usadas para operações de lavagem à mão, podem utilizar-se os vários fosfatos de metais alcalinos, como os bem conhecidos tripolifosfatos de sódio, pirofosfato de sódio e ortofosfato de sódio. Os adjuvantes de fosfonatos, como o etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato e outros fosfonatos conhecidos (ver, por exemplo, as Patentes US 3,159,581; 3,213,030; 3,422,021; 3,400,148 e 3,422,137) também podem ser usados.

Enzimas – As enzimas podem ser incluídas nestas formulações para uma grande variedade de fins da lavagem de tecidos, incluindo a remoção de nódoas à base de

proteínas, carbohidratos ou triglicéridos, por exemplo, para a prevenção da transferência de corantes fugitivos e para a restauração dos tecidos. As enzimas que podem ser incorporadas incluem as proteases, as amilases, as lipases, as celulases e as peroxidases, bem como misturas delas. Também se podem incluir outros tipos de enzimas. Elas podem ter qualquer origem adequada, como vegetal, animal, bacteriana, fúngica e de levedura. Contudo, a sua escolha é determinada por vários factores como os óptimos de pH para a actividade e/ou estabilidade, a termoestabilidade, a estabilidade *versus* os detergentes activos, os adjuvantes, etc. Relativamente a estes factores, as enzimas bacterianas ou fúngicas, como as proteases e amilases bacterianas e as celulases fúngicas, são preferidas.

As enzimas são normalmente incorporadas em quantidades suficientes para proporcionar até 5 mg em peso, mais tipicamente, 0,01 mg a 3 mg, de enzima activa por grama da composição. Posto de outra forma, as composições desta invenção compreenderão tipicamente entre 0,001% e 5%, preferencialmente, 0,01%-1% em peso de uma preparação enzimática comercial. As proteases estão normalmente presentes nestas preparações comerciais em quantidades suficientes para proporcionar entre 0,005 e 0,1 unidades Anson (UA) de actividade por grama de composição.

Exemplos apropriados de proteases são as subtilisinas, que são obtidas de estirpes particulares de *B. subtilis* e *B. licheniforms*. Outra protease adequada é obtida de uma estirpe de *Bacillus*, possuindo uma actividade máxima ao longo do intervalo de pH 8-12, desenvolvida e vendida pela Novo Industries A/S, sob a marca registada ESPERASE. A preparação desta enzima e de enzimas análogas está descrita na Descrição da Patente Britânica n.º 1,243,784, concedida a Novo. As enzimas proteolíticas adequadas para remover nódoas com uma base proteica, que estão disponíveis comercialmente, incluem aquelas vendidas sob as marcas registadas ALCALASE e SAVINASE, pela Novo Industries A/S (Dinamarca), e MAXATASE, pela International Bio-Synthetics, Inc. (Holanda). Outras proteases incluem a Protease A (ver EP-A-130,756, publicada em 9 de Janeiro de 1985) e a Protease B (ver EP-A-0251446, publicada em 7 de Janeiro de 1988 e EP-A-130,756, de Bott et al. publicada em 9 de Janeiro de 1985). Especialmente preferida é a enzima aqui denominada "Protease C", que é uma variante de uma protease serina alcalina de *Bacillus*, particularmente *Bacillus lentus*, na qual uma arginina substituiu a lisina na posição 27,

uma tirosina substituiu a valina na posição 104, uma serina substituiu a asparagina na posição 123 e uma alanina substituiu a treonina na posição 274. A Protease C está descrita na EP 0451244; Patente US 5,185,250; e Patente US 5,204,015. Também preferidas são as proteases que estão descritas no Pedido US com o n.º de série 08/136,797, intitulado "Protease-Containing Cleaning Compositions", e no Pedido US com o n.º de série 08/136,626, intitulado "Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes", ambos pendentes. As variantes geneticamente modificadas, particularmente da Protease C, também estão aqui incluídas.

As amilases incluem, por exemplo, as α-amilases descritas na Descrição da Patente Britânica n.º 1,296,839 (Novo), a RAPIDASE, International Bio-Synthetics, Inc. e a TERMAMYL, Novo Industries.

As celulases que se podem utilizar na presente invenção incluem celulases bacterianas ou fúngicas. Preferencialmente, elas terão um pH óptimo entre 5 e 9,5. Celulases apropriadas estão descritas na Patente US 4,435,307, concedida a Barbesgoard et al. em 6 de Março de 1984, a qual descreve uma celulase fúngica produzida por *Humicola insolens* e pela estirpe de *Humicola* DSM1800, um fungo que pertence ao género *Aeromonas* produtor da celulase-212 e uma celulase extraída do hepatopâncreas de um molusco marinho (*Dolabella auricula solander*). Celulases adequadas estão também descritas nas GB-A-2.075.028; GB-A-2.095.275 e DE-OS-2.247.832. A CAREZYME (Novo) é especialmente útil.

As lipases apropriadas para utilização em detergentes incluem aquelas produzidas por microorganismos do grupo *Pseudomonas*, tal como *Pseudomonas stutzeri ATCC 19.154*, como descrito na Patente Britânica 1,372,034. Ver também as lipases no Pedido de Patente Japonesa 53,20487, tornado pública em 24 de Fevereiro de 1978. Esta lipase está disponível através de Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japão, sob a marca registada Lipase P "Amano", aqui referida a seguir como "Amano-P". Outras lipases comerciais incluem a Amano-CES, lipases ex *Chromobacter viscosum*, por exemplo, *Chromobacter viscosum var. lipolyticum NRRLB 3673*, disponível comercialmente através de Toyo Jozo Co., Tagata, Japão; outras lipases de *Chromobacter viscosum* da U.S. Biochemical Corp., E.U.A. e Disoynth Co., Holanda, e lipases ex *Pseudomonas gladioli*. A enzima LIPOLASE, derivada de *Humicola*

lanuginosa e disponível comercialmente através de Novo (ver também EPO 341,947), é uma lipase preferida para utilização nesta invenção.

As enzimas peroxidase são usadas em combinação com fontes de oxigénio, por exemplo, percarbonato, perborato, persulfato, peróxido de hidrogénio, etc. Elas são usadas para o "branqueamento da solução", isto é, para evitar a transferência de corantes ou pigmentos, removidos de substratos durante as operações de lavagem, para outros substratos presentes na solução de lavagem. As enzimas peroxidase são conhecidas na técnica e incluem, por exemplo, a peroxidase de rábano, a lenhinase e haloperoxidases como cloro- e bromo-peroxidases. Composições detergentes contendo peroxidases estão descritas, por exemplo, no Pedido de Patente Internacional WO 89/099813, publicado em 19 de Outubro de 1989, requerida por O. Kirk para a Novo Industries A/S.

Uma grande variedade de materiais enzimáticos e de meios para a sua incorporação em composições detergentes sintéticas está também descrita na Patente US 3,553,139, concedida em 5 de Janeiro de 1971 a McCarty et al. Estão ainda descritas enzimas na Patente US 4,101,457, concedida a Place et al. em 18 de Julho de 1978, e na Patente US 4,507,219, concedida a Hughes em 26 de Março de 1985. Materiais enzimáticos úteis para formulações detergentes líquidas e a sua incorporação nestas formulações estão descritos na Patente US 4,261,868, concedida a Hora et al. em 14 de Abril de 1981. As enzimas para utilização em detergentes podem ser estabilizadas por várias técnicas. Técnicas de estabilização enzimática estão descritas e exemplificadas na Patente US 3,600,319, concedida em 17 de Agosto de 1971 a Gedge et al., e no Pedido de Patente Europeia EP-A- 0 199 405, publicada em 29 de Outubro de 1986 e requerida por Venegas. Sistemas de estabilização enzimática estão também descritos, por exemplo, na Patente US 3,519,570.

Estabilizadores Enzimáticos – As enzimas utilizadas nesta invenção são estabilizadas pela presença, nas composições finais, de fontes de iões cálcio e/ou magnésio solúveis em água, as quais proporcionam tais iões para as enzimas. (Os iões cálcio são geralmente algo mais eficazes que os iões magnésio e são preferidos para estas composições se só se utilizar um tipo de catião.) A estabilidade adicional pode ser proporcionada pela presença de vários outros estabilizadores descritos na técnica, especialmente espécies borato: ver a Patente US 4,537,706, concedida a Severson.

Os detergentes típicos, especialmente os líquidos, compreenderão entre 1 e 30, preferencialmente entre 2 e 20, mais preferencialmente entre 5 e 15 e, ainda mais preferencialmente, entre 8 e 12, milimoles de ião cálcio por litro da composição final. Isto pode variar um pouco, dependendo da quantidade de enzima presente e da sua resposta aos iões cálcio e magnésio. A quantidade de iões cálcio e magnésio deve ser seleccionada de forma a existir sempre uma quantidade mínima disponível para a enzima, após se contabilizar a complexação com os adjuvantes, os ácidos gordos, etc., presentes na composição. Qualquer sal de cálcio ou magnésio solúvel em água pode ser utilizado como fonte de iões cálcio ou magnésio, incluindo, mas não estando limitado, o cloreto de cálcio, o sulfato de cálcio, o malato de cálcio, o maleato de cálcio, o hidróxido de cálcio, o formato de cálcio, o acetato de cálcio e os correspondentes sais de magnésio. Uma pequena quantidade de ião cálcio, geralmente entre 0,05 e 0,4 milimoles por litro, está muitas vezes também presente na composição devido ao cálcio presente na pasta enzimática fluida e na água de formulação. Nas composições detergentes sólidas, a formulação pode incluir uma quantidade suficiente de uma fonte de ião cálcio solúvel em água para proporcionar tais quantidades na solução de lavagem da roupa. Na alternativa, a dureza natural da água pode ser suficiente.

Deve entender-se que as quantidades anteriores de iões cálcio e/ou magnésio são suficientes para proporcionar a estabilidade enzimática. Podem adicionar-se mais iões cálcio e/ou magnésio às composições para proporcionar uma medida adicional da acção de remoção das gorduras. Concordantemente, como proposta geral, estas composições compreenderão tipicamente entre 0,05% e 2% em peso de uma fonte de iões cálcio ou magnésio, ou de ambos, solúvel em água. A quantidade pode variar, claro, com a quantidade e tipo de enzima utilizados na composição.

As composições desta invenção podem também conter opcionalmente, mas preferencialmente, vários estabilizadores adicionais, especialmente estabilizadores do tipo borato. Tipicamente, estes estabilizadores serão usados nas composições em quantidades entre 0,25% e 10%, preferencialmente entre 0,5% e 5%, mais preferencialmente entre 0,75% e 3%, em peso de ácido bórico ou de outro composto borato capaz de formar ácido bórico na composição (calculado com base em ácido bórico). O ácido bórico é preferido, embora sejam adequados outros compostos como o óxido bórico, o bórax, e outros boratos de metais alcalinos (por exemplo, o orto-,

meta- e piroborato de sódio e o pentaborato de sódio). Os ácidos bóricos substituídos (por exemplo, o ácido fenilborónico, o ácido butanoborónico e o ácido p-bromofenilborónico) também podem ser usados em lugar do ácido bórico.

Compostos Branqueadores – Agentes Branqueadores e Activadores do Branqueamento – As composições detergentes desta invenção podem conter opcionalmente agentes branqueadores ou composições branqueadoras contendo um agente branqueador e um ou mais activadores do branqueamento, quando formuladas apropriadamente pelos peritos. Acredita-se que o uso de compostos branqueadores juntamente com os agentes dispersivos da sujidade desta invenção resultará geralmente numa diminuição da acção de branqueamento, o que deve ser tomado em consideração pelo formulador. Quando presentes, os agentes branqueadores compreendem tipicamente entre 1% e 30%, mais tipicamente, entre 5% e 20%, da composição detergente, especialmente para a lavagem da roupa. Se presente, a quantidade de activadores do branqueamento será tipicamente 0,1% a 60%, mais tipicamente, 0,5% a 40%, da composição branqueadora compreendendo o agente branqueador mais o activador do branqueamento.

Os agentes branqueadores aqui usados podem ser quaisquer dos agentes branqueadores úteis para composições detergentes para a lavagem de têxteis, limpeza de superfícies duras ou outros objectivos de limpeza que são conhecidos ou se tornam conhecidos. Estes incluem branqueadores à base de oxigénio, assim como outros agentes branqueadores. Os branqueadores à base de perborato, por exemplo, o perborato de sódio (por exemplo, mono- ou tetrahidratado), podem ser aqui utilizados.

Outra categoria de agentes branqueadores que pode ser usada sem restrição engloba os agentes branqueadores à base de ácidos percarboxílicos e dos seus sais. Os exemplos adequados desta classe de agentes incluem o monoperoxiftalato de magnésio hexahidratado, o sal de magnésio do ácido meta-cloroperbenzóico, o ácido 4-nonilamino-4-oxoperoxibutírico e o ácido diperóxidodecanodióico. Estes agentes branqueadores estão descritos na Patente US 4,483,781, concedida a Hartman em 20 de Novembro de 1984, no Pedido de Patente US 740,446, depositada em 3 de Junho de 1985 em nome de Burns et al, no Pedido de Patente Europeia 0,133,354, requerido por Banks et al., e publicado em 20 de Fevereiro de 1985 e na Patente US 4,412,934,

concedida a Chung et al. em 1 de Novembro de 1983. Os agentes branqueadores extremamente preferidos também incluem o ácido 6-nonilamino-6-oxoperoxicapróico, como descrito na Patente US 4,634,551, concedida em 6 de Janeiro de 1987 a Burns et al.

Os agentes branqueadores à base de peroxigénio também podem ser utilizados. Os compostos branqueadores adequados à base de peroxigénio incluem o carbonato de sódio peroxihidratado e branqueadores "percarbonato" equivalentes, o pirofosfato de sódio peroxihidratado, a ureia peroxihidratada e o peróxido de sódio. O branqueador persulfato (por exemplo, OXONE, produzido comercialmente por DuPont) também pode ser usado.

Um branqueador à base de percarbonato preferido compreende partículas secas possuindo um tamanho médio de partícula no intervalo entre 500 e 1 000 micrómetros, sendo que não mais de cerca de 10% em peso das referidas partículas são menores que 200 micrómetros e não mais de cerca de 10% em peso das referidas partículas são maiores que 1 250 micrómetros. Opcionalmente, o percarbonato pode estar revestido com silicato, borato ou agentes tensioactivos solúveis em água. O percarbonato está disponível através de várias fornecedores comerciais, como FMC, Solvay e Tokai Denka.

Também se podem utilizar misturas de agentes branqueadores.

Os agentes branqueadores à base de peroxigénio, os perboratos, os percarbonatos, etc., são preferencialmente combinados com activadores do branqueamento, os quais conduzem à produção *in situ*, na solução aquosa (isto é, durante o processo de lavagem), do peróxiácido correspondente ao activador do branqueamento. Vários exemplos não limitativos de activadores estão descritos na Patente US 4,915,854, concedida em 10 de Abril de 1990 a Mao et al. e na Patente US 4,412,934. Os activadores nonanoíl-oxibenzeno-sulfonato (NOBS) e tetracetil-etileno-diamina (TAED) são típicos, podendo também usar-se misturas deles. Ver também a Patente US 4,634,551 para outros branqueadores e activadores típicos, úteis para esta invenção.

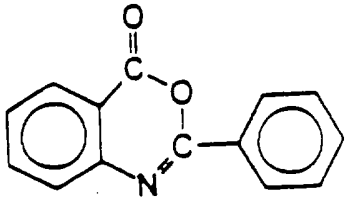
Os activadores do branqueamento derivados de amidas, altamente preferidos, são aqueles com as fórmulas

$R^1N(R^5)C(O)R^2C(O)L$ ou $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$

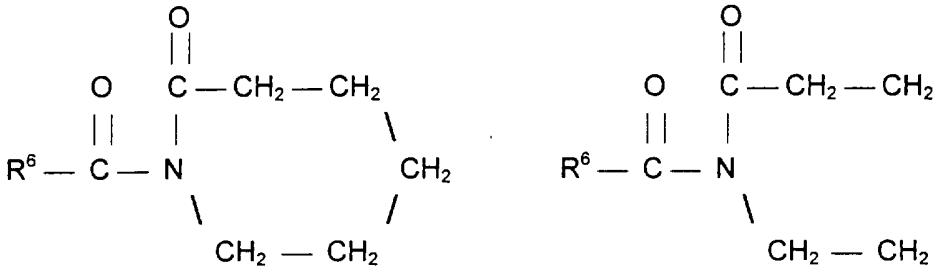
onde R^1 é um grupo alquilo contendo entre cerca de 6 e 12 átomos de carbono, R^2 é um alquileno contendo entre 1 e cerca de 6 átomos de carbono, R^5 é H ou alquilo, arilo ou alquilarilo contendo entre cerca de 1 e 10 átomos de carbono e L é qualquer grupo de saída apropriado. Um grupo de saída é qualquer grupo que é deslocado do activador do branqueamento em consequência do ataque nucleofílico pelo anião da perhidrólise ao activador. Um grupo de saída preferido é o fenilsulfonato.

Os exemplos preferidos de activadores do branqueamento com as fórmulas acima incluem o (6-octanamidocaproíl)oxibenzenosulfonato, o (6-nonanamidocaproíl) oxibenzenosulfonato, o (6-decanamidocaproíl)oxibenzenosulfonato e misturas deles, como descrito na Patente US 4,634,551.

Outra classe de activadores do branqueamento compreende os activadores do tipo benzoxazina, descritos por Hodge et al. na Patente US 4,966,723, concedida em 30 de Outubro de 1990. Um activador extremamente preferido do tipo benzoxazina é



Ainda outra classe de activadores do branqueamento preferida inclui os activadores acil-lactama, especialmente as acil-caprolactamas e as acil-valerolactamas com as fórmulas:



onde R^6 é H, um grupo alquilo, arilo, alcoxiarilo ou alquilarilo contendo entre 1 e 12 átomos de carbono ou um grupo fenilo substituído contendo entre 6 e 18 átomos de carbono. Os activadores lactama altamente preferidos incluem a benzoíl-

nonanoíl-caprolactama, a decanoíl-caprolactama, a undecenoíl-caprolactama, a benzoíl-valerolactama, a octanoíl-valerolactama, a decanoíl-valerolactama, a undecenoíl-valerolactama, a nonanoíl-valerolactama, a 3,5,5-trimetilhexanoíl-valerolactama e misturas delas. Ver também a Patente US 4,545,784, concedida a Sanderson em 8 de Outubro de 1985, que descreve acil-caprolactamas, incluindo a benzoíl-caprolactama, adsorvidas em perborato de sódio.

Também são conhecidos na técnica agentes branqueadores para além dos agentes branqueadores à base de oxigénio, que podem ser utilizados nesta invenção. Um tipo de agente branqueador de interesse particular, cuja base não é o oxigénio, inclui os agentes branqueadores fotoactivados como as ftalocianinas de zinco sulfonado e/ou de alumínio. Ver a Patente US 4,033,718, concedida em 5 de Julho de 1977 a Holcombe et al. Se usados, as composições detergentes conterão tipicamente entre 0,025% e 1,25% em peso destes branqueadores, especialmente a ftalocianina de zinco-sulfonato.

Se se desejar, os compostos branqueadores podem ser catalisados por meio de um composto de manganês. Estes compostos são bem conhecidos na técnica e incluem, por exemplo, os catalisadores com base em manganês descritos nas Patente US 5,246,621; Patente US 5,244,594; Patente US 5,194,416; Patente US 5,114,606; e nas Publicações dos Pedidos de Patente Europeia n.^{os} 549,271A1; 549,272A1, 544,440A2 e 544,490A1. Os exemplos preferidos destes catalisadores incluem o Mn^{IV}_2(u-O)$_3$(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)$_2$(PF_6)$_2$, Mn^{III}_2(u-O)$_1$(u-OAc)$_2$(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)$_2$(ClO_4)$_2$, Mn^{IV}_4(u-O)$_6$(1,4,7-triazaciclononano)$_4$(ClO_4)$_4$, $Mn^{III}Mn^{IV}_4$(u-O)$_1$(u-OAc)$_2$(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)$_2$(ClO_4)$_3$, Mn^{IV}(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)-(OCH_3)$_3$(PF_6) e misturas deles. Outros catalisadores do branqueamento com uma base metálica incluem aqueles descritos na Patente US 4,430,243 e na Patente US 5,114,611. O uso de manganês com vários ligantes complexos, para realçar o branqueamento, também está descrito nas seguintes Patentes US 4,728,455; 5,284,944; 5,246,612; 5,256,779; 5,280,117; 5,274,147; 5,153,161 e 5,227,084.

Como assunto prático, e não por limitação, as composições e processos desta invenção podem ser ajustados para proporcionar na ordem de, pelo menos, uma parte por dez milhões da espécie catalisadora activa do branqueamento no meio de

lavagem aquoso e proporcionarão, preferencialmente, entre 0,1 ppm e 700 ppm, mais preferencialmente, entre 1 ppm e 500 ppm, da espécie catalisadora na solução de lavagem.

Agente Polimérico Libertador da Sujidade – Além dos agentes dispersivos da sujidade desta invenção, qualquer agente polimérico libertador da sujidade conhecido dos peritos pode ser opcionalmente utilizado nas composições e processos desta invenção.

Os agentes poliméricos libertadores da sujidade são caracterizados por possuírem quer segmentos hidrofílicos, para hidrofilizar a superfície das fibras hidrofóbicas, como o poliéster e o *nylon*, quer segmentos hidrofóbicos, para se depositarem nas fibras hidrofóbicas e permanecerem aderidos a elas até ao final dos ciclos de lavagem e enxaguamento e, assim, servirem como uma âncora para os segmentos hidrofílicos. Isto pode permitir que nódoas que surjam subsequentemente ao tratamento com o agente libertador da sujidade sejam mais facilmente limpas em processos de lavagem posteriores.

Os agentes poliméricos libertadores da sujidade úteis para esta invenção incluem especialmente aqueles agentes libertadores da sujidade que possuem: (a) um ou mais componentes hidrofílicos não iónicos consistindo essencialmente em (i) segmentos de polioxietileno com um grau de polimerização de, pelo menos, 2, ou (ii) segmentos de oxipropileno ou polioxipropileno com um grau de polimerização entre 2 e 10, nos quais o referido segmento hidrofílico não engloba quaisquer unidades de oxipropileno excepto se estiver ligado a grupos adjacentes, em cada extremidade, por ligações éter, ou (iii) uma mistura de unidades de oxialquileno compreendendo oxietileno e entre 1 e cerca de 30 unidades de oxipropileno, na qual a referida mistura contém uma quantidade suficiente de unidades de oxietileno de forma ao componente hidrofílico possuir uma hidrofilicidade suficientemente grande para aumentar a hidrofilicidade da superfície de fibras sintéticas convencionais de poliéster aquando do depósito do agente libertador da sujidade nessa superfície, compreendendo os referidos segmentos hidrofílicos preferencialmente, pelo menos, 25% de unidades de oxietileno e, mais preferencialmente, especialmente para componentes que possuem 20 a 30 unidades de oxipropileno, pelo menos, 50% de unidades de oxietileno; ou (b) um ou mais componentes hidrofóbicos compreendendo (i) segmentos de tereftalato de

oxialquileno em C_3, nos quais, se os referidos componentes hidrofóbicos também compreenderem tereftalato de oxietileno, a razão de unidades de tereftalato de oxietileno: tereftalato de oxialquileno em C_3 é de 2:1 ou inferior, (ii) segmentos de (C_4-C_6)alquileno ou oxi(C_4-C_6)alquileno ou misturas deles, (iii) segmentos de poli(éster vinílico), preferencialmente poli(acetato de vinilo), possuindo um grau de polimerização de, pelo menos, 2, ou (iv) substituintes éter (C_1-C_4)alquílico ou éter hidroxialquílico em C_4 ou misturas deles, onde os referidos substituintes estão presentes na forma de derivados éter (C_1-C_4)alquílico ou éter hidroxialquílico em C_4 de celulose, ou misturas deles, e tais derivados da celulose são anfifílicos, pelo que possuem uma quantidade suficiente de unidades éter (C_1-C_4)alquílico ou éter hidroxialquílico em C_4 para se depositarem sobre a superfície de fibras sintéticas de poliéster convencionais e reterem uma quantidade suficiente de grupos hidroxilo, uma vez aderidos a tal superfície da fibra sintética convencional, para aumentar a hidrofilicidade da superfície da fibra, ou uma combinação de (a) e (b).

Tipicamente, os segmentos de polioxietileno de (a)(i) terão um grau de polimerização de 200, embora se possam utilizar níveis superiores, preferencialmente, entre 3 e 150, mais preferencialmente, entre 6 e 100. Os segmentos hidrofóbicos oxi(C_4-C_6)alquileno apropriados incluem, mas não estão limitados a, revestimentos terminais de agentes poliméricos libertadores da sujidade como $MO_3S(CH_2)_nOCH_2CH_2O$-, onde M é sódio e n é um inteiro entre 4-6, como descrito na Patente US 4,721,580, concedida em 26 de Janeiro de 1988 a Gosselink.

Os agentes poliméricos libertadores da sujidade, úteis na presente invenção, também incluem derivados celulósicos como polímeros hidroxiéter celulósicos, blocos copoliméricos de tereftalato de etileno ou tereftalato de propileno com tereftalato de óxido de polietileno ou óxido de polipropileno e compostos semelhantes. Estes agentes estão disponíveis comercialmente e incluem hidroxiéteres de celulose como METHOCEL (Dow).

Os agentes libertadores da sujidade celulósicos para uso nesta invenção também incluem aqueles seleccionados entre o grupo que consiste na (C_1-C_4)alquilcelulose e na hidroxialquil(C_4)-celulose; ver Patente US 4,000,093, concedida em 28 de Dezembro de 1976 a Nicol et al.

Os agentes libertadores da sujidade caracterizados por segmentos hidrofóbicos de poli(éster vinílico) incluem os copolímeros de enxerto de poli(éster vinílico), por exemplo, os ésteres vinílicos em C_1-C_6, preferencialmente, o poli(acetato de vinilo), enxertado em esqueletos de óxido de polialquileno, como os esqueletos de óxido de polietileno. Ver o Pedido de Patente Europeia 0 219 048, publicado em 22 de Abril de 1987 e requerido por Kud et al. Os agentes libertadores da sujidade deste tipo, comercialmente disponíveis, incluem o tipo de material SOKALAN, por exemplo, SOKALAN HP-22, disponível na BASF (Alemanha Ocidental).

Um tipo de agente libertador da sujidade preferido é um copolímero possuindo blocos aleatórios de tereftalato de etileno e tereftalato de óxido de polietileno (OPE). A massa molecular deste agente polimérico libertador da sujidade está no intervalo entre cerca de 25 000 e 55 000. Ver a Patente US 3,959,230, concedida a Hays em 25 de Maio de 1976 e a Patente US 3,893,929, concedida a Basadur em 8 de Julho de 1975.

Outro agente polimérico libertador da sujidade preferido é um poliéster com unidades de repetição de tereftalato de etileno, contendo 10-15% em peso de unidades de tereftalato de etileno juntamente com 90-80% em peso de unidades de tereftalato de polioxietileno, derivado de um polioxietilenoglicol de massa molecular média 300-5 000. Os exemplos deste polímero incluem o material disponível comercialmente ZELCON 5126 (da DuPont) e MILEASE T (da ICI). Ver também a Patente US 4,702,857, concedida em 27 de Outubro de 1987 a Gosselink.

Outro agente polimérico libertador da sujidade preferido é um produto sulfonado de um oligómero éster substancialmente linear, constituído por um esqueleto éster oligomérico de unidades de repetição tereftaloílo e oxialquilenoxi e grupos terminais ligados covalentemente ao esqueleto. Estes agentes libertadores da sujidade estão completamente descritos na Patente US 4,968,451, concedida em 6 de Novembro de 1990 a J.J. Scheibel e E.P. Gosselink. Outros agentes poliméricos libertadores da sujidade adequados incluem os poliésteres tereftalato da Patente US 4,711,730, concedida em 8 de Dezembro de 1987 a Gosselink et al., os ésteres oligoméricos com revestimentos terminais aniónicos da Patente US 4,721,580, concedida em 26 de Janeiro de 1988 a Gosselink e os compostos poliéster oligoméricos de bloco da Patente US 4,702,857, concedida em 27 de Outubro de 1987 a Gosselink.

Os agentes poliméricos libertadores da sujidade preferidos também incluem os agentes libertadores da sujidade da Patente US 4,877,896, concedida em 31 de Outubro de 1989 a Maldonado et al., a qual descreve ésteres tereftalato com revestimentos terminais aniónicos, especialmente sulfoaroílo.

Ainda outro agente libertador da sujidade preferido é um oligómero com unidades de repetição tereftaloílo, sulfoisoftaloílo, oxietilenoxi e oxi-1,2-propileno. As unidades de repetição formam o esqueleto do oligómero e são preferencialmente terminadas com revestimentos terminais de isetionato modificado. Um agente libertador da sujidade deste tipo particularmente preferido compreende cerca de uma unidade de sulfoisoftaloílo, 5 unidades de tereftaloílo, unidades oxietilenoxi e oxi-1,2-propilenoxi numa razão entre 1:7 e 1:8 e duas unidades de revestimento terminal derivadas do 2-(2-hidroxietoxi)etanosulfonato de sódio. O referido agente libertador da sujidade também compreende entre 0,5% e 20%, em peso do oligómero, de um estabilizador cristalino redutor, preferencialmente seleccionado entre o grupo que consiste no sulfonato de xileno, sulfonato de cumeno, sulfonato de tolueno e misturas destes compostos.

Se utilizados, os agentes libertadores da sujidade compreenderão geralmente entre 0,01% e 10,0% em peso das composições detergentes desta invenção, tipicamente, entre 0,1% e 5%, preferencialmente, entre 0,2% e 3,0%.

Agentes Quelantes – As composições detergentes desta invenção também podem conter opcionalmente um ou mais agentes quelantes de ferro e/ou manganês. Estes agentes quelantes podem ser seleccionados entre o grupo que consiste nos amino-carboxilatos, amino-fosfonatos, agentes quelantes aromáticos substituídos polifuncionalmente e misturas destes compostos, como aqui definidos a seguir. Sem se pretender ser-se limitado pela teoria, acredita-se que a vantagem destes materiais é devida em parte à sua capacidade excepcional para remover iões ferro e manganês das soluções de lavagem, por formação de quelatos solúveis.

Os amino-carboxilatos úteis como agentes quelantes opcionais incluem os etilenodiaminotetracetatos, os N-hidroxietiletilenodiaminotriacetatos, os nitrilotriacetatos, os etilenodiaminotetrapropionatos, os trietilenotetraminohexacetatos,

os dietilenotriaminopentacetatos, as etanoldiglicinas, os sais de metais alcalinos, amónio e amónio substituído destes compostos e misturas deles.

Os amino-fosfonatos também são adequados para utilização como agentes quelantes nas composições da invenção, quando, pelo menos, baixas quantidades de fósforo total são permitidas nas composições detergentes, e incluem os etilenodiaminotetraquis(metilenofosfonatos) como DEQUEST. É especialmente preferido que estes amino-fosfonatos não contenham grupos alquilo ou alquenilo com mais de 6 átomos de carbono.

Os agentes quelantes aromáticos substituídos polifuncionalmente também são úteis nas composições desta invenção. Ver a Patente US 3,812,044, concedida em 21 de Maio de 1974 a Connor et al. Os compostos preferidos deste tipo, na forma ácida, são os dihidroxidisulfobenzenos como o 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenzeno.

Um quelante biodegradável preferido para utilização nesta invenção é o etilenodiaminodisuccinato ("EDDS"), especialmente o isómero [S,S], como descrito na Patente US 4,704,233, concedida em 3 de Novembro de 1987 a Hartman e Perkins.

Se utilizados, estes agentes quelantes compreenderão geralmente entre 0,1% e 10% em peso das composições detergentes desta invenção. Mais preferencialmente, se utilizados, os agentes quelantes compreenderão entre 0,1% e 3,0% em peso destas composições.

Agentes de Remoção da Sujidade Argilosa/Anti-redeposição – Além dos agentes dispersivos da sujidade desta invenção, as composições da presente invenção também podem opcionalmente conter aminas carregadas altamente etoxiladas, solúveis em água, possuindo propriedades de remoção da sujidade argilosa e polar e propriedades anti-redeposição. As composições detergentes granulares que contêm estes compostos contêm tipicamente entre 0,01% e 10,0% em peso de aminas altamente etoxiladas e carregadas; as composições detergentes líquidas contêm tipicamente entre 0,01% e 5%.

Se utilizado, o agente de remoção da sujidade e anti-redeposição especialmente preferido, útil para esta invenção, é uma tetraetilenopentamina etoxilada quaternizada.

Exemplos de aminas etoxiladas estão ainda descritos na Patente US 4,597,898, concedida a VanderMeer em 1 de Julho de 1986. Outro grupo de agentes de remoção da sujidade argilosa/anti-redeposição preferidos são os compostos catiónicos descritos no Pedido de Patente Europeia 111,965, concedida a Oh e Gosselink em 27 de Junho de 1984. Outros agentes de remoção da sujidade argilosa/anti-redeposição que podem ser usados incluem os polímeros de aminas etoxiladas descritos no Pedido de Patente Europeia 111,984, concedida a Gosselink em 27 de Junho de 1984; os polímeros zwitteriónicos descritos no Pedido de Patente Europeia 112,592, concedida a Gosselink em 4 de Julho de 1984; e os óxidos de aminas descritos na Patente US 4,548,744, concedida a Connor em 22 de Outubro de 1985. Outros agentes de remoção da sujidade argilosa/anti-redeposição carregados, que são conhecidos na técnica, também podem ser usados nas composições da invenção. Outro tipo de agente anti-redeposição preferido inclui os materiais de carboximetilcelulose (CMC). Estes materiais são bem conhecidos na técnica.

Agentes Dispersivos Poliméricos – Opcionalmente, podem utilizar-se vantajosamente nestas composições agentes dispersivos poliméricos adicionais, em quantidades entre 0,1% e 7% em peso, especialmente na presença de adjuvantes de silicato em camada e/ou do tipo zeólitos. Se utilizados nas composições da invenção, os agentes dispersivos poliméricos adequados incluem os policarboxilatos e polietilenoglicóis poliméricos, embora também se possam usar outros conhecidos na técnica. Acredita-se, embora não se pretenda ser-se limitado pela teoria, que os agentes dispersivos poliméricos realçam a acção global do adjuvante do detergente, quando usados em combinação com outros adjuvantes (incluindo policarboxilatos de massa molecular mais baixa), por inibição do crescimento de cristais, peptização da libertação da sujidade particulada e anti-redeposição.

Os materiais de policarboxilato polimérico podem ser preparados por polimerização ou copolimerização de monómeros insaturados adequados, preferencialmente na sua forma ácida. Os ácidos monoméricos insaturados que podem ser polimerizados para formar policarboxilatos poliméricos adequados incluem o ácido acrílico, o ácido maleico (ou o anidrido maleico), o ácido fumárico, o ácido itacónico, o ácido aconítico, o ácido mesacónico, o ácido citracónico e o ácido metilenomalónico. A presença de segmentos monoméricos que não contenham radicais carboxilato, como o éter

metilvinílico, o estireno, o etileno, etc., nestes policarboxilatos poliméricos é apropriada, desde que estes segmentos não constituam mais de 40% em peso.

Os policarboxilatos poliméricos particularmente adequados podem ser derivados do ácido acrílico. Tais polímeros cuja base é o ácido acrílico, que são úteis para esta invenção, são os sais solúveis em água de ácido acrílico polimerizado. A massa molecular média destes polímeros, na forma ácida, está, preferencialmente, no intervalo entre 2 000 e 10 000, mais preferencialmente, entre 4 000 e 7 000, e, ainda mais preferencialmente, entre 4 000 e 5 000. Os sais solúveis em água destes polímeros de ácido acrílico podem incluir, por exemplo, sais de metais alcalinos, amónio e amónio substituído. Os polímeros solúveis deste tipo são materiais conhecidos. O uso de poliacrilatos deste tipo em composições detergentes foi descrito, por exemplo, na Patente US 3,308,067, concedida a Diehl em 7 de Março de 1967.

Os copolímeros com uma base acrílica/maleica também podem ser utilizados como um componente preferido do agente dispersivo/anti-redeposição. Estes materiais incluem os sais solúveis em água de copolímeros de ácido acrílico e ácido maleico. A massa molecular média destes copolímeros, na forma ácida, está, preferencialmente, no intervalo entre 2 000 e 100 000, mais preferencialmente, entre 5 000 e 75 000, e, ainda mais preferencialmente, entre 7 000 e 65 000. A razão dos segmentos de acrilato para maleato nestes copolímeros estará geralmente no intervalo entre 30:1 e 1:1, mais preferencialmente, entre 10:1 e 2:1. Os sais solúveis em água destes copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico podem incluir, por exemplo, os sais de matais alcalinos, amónio e amónio substituído. Os copolímeros de acrilato/maleato solúveis deste tipo são materiais conhecidos que estão descritos no Pedido de Patente Europeia n.º 66915, publicado em 15 de Dezembro de 1982, assim como na EP 193,360, publicada em 3 de Setembro de 1986, que também descreve tais polímeros compreendendo hidroxipropilacrilato. Ainda outros agentes dispersivos úteis incluem os terpolímeros de maleico/acrílico/álcool vinílico. Estes materiais estão também dscritos na EP 193,360, incluindo, por exemplo, o terpolímero 45/45/10 de acrílico/maleico/álcool vinílico.

Outro material polimérico que pode ser incluído é o polietilenoglicol (PEG). O PEG pode exibir uma acção de agente dispersivo, assim como actuar como um agente de remoção de sujidade argilosa/anti-redeposição. Os intervalos de massas moleculares

típicas para estes fins estão entre 500 e 100 000, preferencialmente, entre 1 000 e 50 000, mais preferencialmente, entre 1 500 e 10 000.

Os agentes dispersivos poliaspartato e poliglutamato também podem ser usados, especialmente em conjunção com os adjuvantes do tipo zeólito. Os agentes dispersivos como o poliaspartato possuem preferencialmente uma massa molecular (média) de 10 000.

Abrilhantador – Quaisquer abrilhantadores ópticos ou outros agentes abrilhantadores ou branqueadores conhecidos na técnica podem ser incorporados, em quantidades tipicamente entre 0,05% e 1,2% em peso, nas composições detergentes da invenção. Os abrilhantadores ópticos comerciais que podem ser úteis na presente invenção podem ser classificados em subgrupos, que incluem, mas não estão necessariamente limitados a, derivados do stilbeno, pirazolina, cumarina, ácido carboxílico, metinocianinas, dibenzotifeno-5,5-dióxido, azóis, heterociclos com anéis de 5 e 6 membros e outros agentes miscelânea. Exemplos destes abrilhantadores estão descritos em "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", M. Zahradnik, publicado por John Wiley & Sons, New York (!982).

Exemplos específicos de abrilhantadores ópticos, que são úteis nas presentes composições, são aqueles identificados na Patente US 4,790,856, concedida a Wixon em 13 de Dezembro de 1988. Estes abrilhantadores incluem a série PHORWHITE de abrilhantadores de Verona. Outros abrilhantadores descritos nesta referência incluem: Tinopal UNPA, Tinopal CBS e Tinopal 5BM, disponíveis na Ciba-Geigy; Artic White CC e Artic White CWD, disponíveis na Hilton-Davis, localizada em Itália; os 2-(4-estrilfenil)-2H-naftol[1,2-d]triazóis; os 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-il)stilbenos; os 4,4'-bis(estril)bisfenis e as aminocumarinas. Os exemplos específicos destes abrilhantadores incluem a 4-metil-7-dietil-aminocumarina; o 1,2-bis(venzimidazol-2-il)etileno; as 1,3-difenil-frazolinas; o 2,5-bis(benzoxazol-2-il)tiofeno; o 2-estril-naft-[1,2-d]oxazol; e o 2-(stilbeno-4-il)-2H-nafto-[1,2-d]triazol. Ver também a Patente US 3,646,015, concedida em 29 de Fevereiro de 1972 a Hamilton. Os abrilhantadores aniónicos são preferidos para esta invenção.

Supressores de Espuma – Podem incorporar-se nas composições da presente invenção compostos para reduzir ou suprimir a formação de espuma. A supressão de espuma pode ser de particular importância no denominado "processo de limpeza de

concentração elevada", como descrito nas Patentes US 4,489,455 e US 4,489,574, e nas máquinas de lavar de estilo Europeu, que são carregadas pela frente.

Pode usar-se uma grande variedade de materiais como supressores de espuma, e os supressores de espuma são bem conhecidos dos peritos. Ver, por exemplo, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 7, pages 430-447 (John Wiley & Sons, Inc., 1979). Uma categoria de supressores de espuma de interesse particular engloba os ácidos gordos monocarboxílicos e os seus sais solúveis. Ver a Patente US 2,954,347, concedida em 27 de Setembro de 1960 a Wayne St. John. Os ácidos gordos monocarboxílicos e os seus sais usados como supressores de espuma possuem tipicamente cadeias hidrocarbilo de 10 a 24 átomos de carbono, preferencialmente, 12 a 18 átomos de carbono. Os sais apropriados incluem os sais de metais alcalinos, como os sais de sódio, potássio e lítio, e os sais de amónio e alcanolamónio.

As composições detergentes da invenção também podem conter supressores de espuma que não sejam agentes tensioactivos. Estes incluem, por exemplo, hidrocarbonetos de massa molecular elevada, como a parafina, ésteres de ácidos gordos (por exemplo, triglicéridos de ácidos gordos), ésteres de ácidos gordos de álcoois monovalentes e cetonas alifáticas em C_{18}-C_{40} (por exemplo, estearona). Outros inibidores da formação de espuma incluem as aminotriazinas N-alquiladas como as tri- a hexa-alquilmelaminas ou as di- a tetra-alquildiamino-clortriazinas formadas como produtos do cloreto cianúrico com duas ou três moles de uma amina primária ou secundária contendo 1 a 24 átomos de carbono, óxido de propileno e fosfatos monoestearílicos como o éster fosfato do álcool monoestearílico e os ésteres fosfato e fosfatos monoestearílicos de di-metais alcalinos (por exemplo, K, Na e Li). Os hidrocarbonetos, como a parafina e a haloparafina, podem ser utilizados na forma líquida. Os hidrocarbonetos líquidos serão líquidos à temperatura ambiente e à pressão atmosférica e terão um ponto de fluidez no intervalo entre –40°C e 50°C e um ponto de ebulição mínimo não inferior a 110°C (pressão atmosférica). É também conhecido o facto de se usarem hidrocarbonetos cerosos, preferencialmente possuindo um ponto de fusão abaixo de 100°C. Os hidrocarbonetos constituem uma categoria preferida de supressores de espuma para composições detergentes. Supressores de espuma do tipo hidrocarbonetos estão descritos, por exemplo, na Patente US 4,265,779, concedida em 5 de Maio de 1981 a Gandolfo et al. Os

hidrocarbonetos incluem, assim, os hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos, aromáticos e heterocíclicos, saturados ou insaturados, possuindo entre 12 e 70 átomos de carbono. Pretende-se que o termo "parafina", como usado nesta discussão sobre supressores de espuma, inclua misturas de parafinas verdadeiras e hidrocarbonetos cíclicos.

Outra categoria preferida de supressores de espuma que não são agentes tensioactivos compreende os supressores de espuma de silicone. Esta categoria inclui o uso de óleos de poliorganosiloxano, como o polidimetilsiloxano, dispersões ou emulsões de óleos ou resinas de poliorganosiloxano e combinações de poliorganosiloxano com partículas de sílica, nas quais o poliorganosiloxano está quimiosorvido ou fundido sobre a sílica. Os supressores de espuma de silicone são bem conhecidos na técnica e estão, por exemplo, descritos na Patente US 4,265,779, concedida em 5 de Maio de 1981 a Gandolfo et al. e no Pedido de Patente Europeia 0 354 016, publicada em 7 de Fevereiro de 1990 por Starch, M.S.

Outros supressores de espuma de silicone estão descritos na Patente US 3,455,839, que está relacionada com composições e processos para retirar a espuma de soluções aquosas, por incorporação nas mesmas de pequenas quantidades de fluidos de polidimetilsiloxano.

Misturas de silicone e sílica silanada estão descritos, por exemplo, no Pedido de Patente Alemã DOS 2,124,526. Agentes controladores da espuma e agentes para retirar a espuma, à base de silicone, em composições detergentes granulares estão descritos na Patente US 3,933,672, concedida a Bartolotta et al. e na Patente US 4,652,392, concedida a Baginski et al. em 24 de Março de 1987.

Um exemplo de um supressor de espuma com uma base de silicone, para utilização nesta invenção, é uma quantidade supressora de espuma de um agente controlador de espuma que consiste essencialmente em:
(i) fluido de polidimetilsiloxano possuindo uma viscosidade entre 20 cs. e 1 500 cs., a 25°C;
(ii) entre 5 e 50 partes por 100 partes em peso de (i) de resina de siloxano composta por unidades de $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ e unidades SiO_2, numa razão de unidades $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ para unidades SiO_2 entre 0,6:1 e 1,2:1; e
(iii) entre 1 e 20 partes por 100 partes em peso de (i) de uma sílica-gel sólida.

No supressor de espuma preferido à base de silicone aqui utilizado, o solvente para uma fase contínua é constituído por determinados polietilenoglicóis, copolímeros de polietileno-polipropilenoglicóis ou misturas de ambos (preferido) ou polipropilenoglicol. O supressor de espuma à base de silicone primário é ramificado/reticulado e, preferencialmente, não linear.

Para ilustrar melhor este ponto, as composições detergentes líquidas típicas para a lavagem da roupa, com formação controlada de espuma, compreenderão opcionalmente entre 0,001 e 1, preferencialmente, entre 0,01 e 0,7, mais preferencialmente, entre 0,05 e 0,5;% em peso do referido supressor de espuma à base de silicone, que compreende (1) uma emulsão não aquosa de um agente anti-espuma primário, que é uma mistura de (a) um poliorganosiloxano, (b) um siloxano resinoso ou um composto de siloxano produtor de resina de silicone, (c) um material de adjuvante finamente dividido, e (d) um catalisador para promover a reacção dos componentes (a), (b) e (c) da mistura, para formar silanolatos; (2) pelo menos, um agente tensioactivo não iónico de silicone; e (3) polietilenoglicol ou um copolímero de polietileno-polipropilenoglicol possuindo uma solubilidade em água, à temperatura ambiente, de mais de cerca de 2% em peso; e sem polipropilenoglicol. Podem utilizar-se quantidades similares em composições granulares, géis, etc. Ver também as Patentes US 4,978,471, concedida a Starch em 18 de Dezembro de 1990; US 4,983,316, concedida a Starch em 8 de Janeiro de 1991; US 5,288,431, concedida a Huber et al. em 22 de Fevereiro de 1994 e as Patentes US 4,639,489 e US 4,749,740, concedidas a Aizawa et al., na coluna 1, linha 46 até à coluna 4, linha 35.

Os supressores de espuma à base de silicone desta invenção compreendem preferencialmente polietilenoglicol e um copolímero de polietilenoglicol/polipropilenoglicol, todos possuindo uma massa molecular média inferior a 1 000, preferencialmente, entre 100 e 800. O polietilenoglicol e copolímeros de polietileno/polipropileno possuem uma solubilidade em água, à temperatura ambiente, de mais de 2% em peso, preferencialmente, mais de 5 % em peso.

O solvente aqui preferido é o polietilenoglicol possuindo uma massa molecular média inferior a 1 000, mais preferencialmente, entre 100 e 800, ainda mais preferencialmente, entre 200 e 400, e um copolímero de

polietilenoglicol/polipropilenoglicol, preferencialmente, PPG 200/PEG 300. Preferida é uma razão em peso entre 1:1 e 1:10, mais preferencialmente, entre 1:3 e 1:6, de polietilenoglicol:copolímero de polietileno-polipropilenoglicol.

Os supressores de espuma à base de silicone preferidos, aqui utilizados, não contêm polipropilenoglicol, particularmente com uma massa molecular de 4 000. Preferencialmente, também não contêm copolímeros de bloco de óxido de etileno e óxido de propileno, como PLURONIC L101.

Outros supressores de espuma úteis para esta invenção compreendem os álcoois secundários (por exemplo, 2-alquilalcanóis) e misturas destes álcoois com óleos de silicone, como os silicones descritos nas Patentes US 4,798,679; US 4,075,118 e na EP 150,872. Os álcoois secundários incluem os álcoois (C_6-C_{16})alquílicos possuindo uma cadeia em C_1-C_{16}. Um álcool preferido é o 2-butiloctanol, que está disponível através de Condea, sob a marca registada ISOFOL 12. Misturas de álcoois secundários estão disponíveis sob a marca registada ISALCHEM 123, através de Enichem. Os supressores de espuma mistos compreendem tipicamente misturas de álcool-silicone, numa razão em peso entre 1:5 e 5:1.

Em quaisquer composições detergentes a usar em máquinas de lavar roupa automáticas, não de deve formar espuma numa extensão que alague a máquina de lavar. Os supressores de espuma, quando utilizados, estão preferencialmente presentes numa "quantidade supressora da formação de espuma". Por "quantidade supressora da formação de espuma" pretende dizer-se que o formulador da composição pode seleccionar uma quantidade deste agente controlador de espuma que controle suficientemente a formação da mesma, de forma a resultar num detergente para lavagem da roupa com baixa formação de espuma, a utilizar em máquinas de lavar roupa automáticas.

As composições desta invenção compreendem geralmente entre 0% e 5% de supressor de espuma. Quando utilizados como supressores de espuma, os ácidos gordos monocarboxílicos e os seus sais estarão tipicamente presentes em quantidades até 5% em peso da composição detergente. Preferencialmente, utiliza-se entre 0,5% e 3% de supressor de espuma monocarboxilato de ácidos gordos. Os supressores de espuma à base de silicone são tipicamente usados em quantidades

até 2,0% em peso da composição detergente, embora se possam utilizar quantidades superiores. Este limite superior é de natureza prática, uma vez que está essencialmente relacionado com uma minimização dos custos e com a eficácia de menores quantidades para um controlo efectivo da formação de espuma. Preferencialmente, usa-se entre 0,01% e 1% de supressor de espuma à base de silicone, mais preferencialmente, entre 0,25% e 0,5%. Como aqui utilizados, estes valores de percentagem em peso incluem qualquer sílica que possa ser utilizada em combinação com o poliorganosiloxano, bem como quaisquer materiais adicionais que possam ser usados. Os supressores da formação de espuma à base de fosfato monoestearílico são geralmente utilizados em quantidades entre 0,1% e 2% em peso da composição. Os supressores da formação de espuma à base de hidrocarbonetos são tipicamente usados em quantidades entre 0,01% e 5,0%, embora se possam usar quantidades superiores. Os supressores da formação de espuma à base de álcool são tipicamente usados em quantidades de 0,2%-3% em peso das composições finais.

Amaciadores de Tecidos – Vários amaciadores de tecidos através-da-lavagem, especialmente as argilas esmectitas impalpáveis da Patente US 4,062,647, concedida a Storm e Nirschl em 13 de Dezembro de 1977, bem como outras argilas amaciadoras conhecidas na técnica, podem ser opcionalmente usadas nas presentes composições, em quantidades entre 0,5% e 10% em peso, para amaciar e, ao mesmo tempo, lavar a roupa. Os amaciadores argilosos podem ser utilizados em combinação com amaciadores amina e amaciadores catiónicos como descrito, por exemplo, na Patente US 4,375,416, concedida a Crisp et al. em 1 de Março de 1983 e na Patente US 4,291,071, concedida a Harris et al. em 22 de Setembro de 1981.

Agentes Inibidores da Transferência de Corantes – Além dos agentes dispersivos da sujidade da invenção, as composições da presente invenção podem também incluir um ou mais materiais eficazes para inibir a transferência de corantes de um tecido para outro, durante o processo de limpeza. Geralmente, estes agentes inibidores da transferência de corantes incluem polímeros de polivinilpirrolidona, polímeros de poliamina-N-óxido, copolímeros de N-vinilpirrolidona e N-vinilimidazol, ftalocianina de manganês, peroxidases e misturas destes compostos. Se usados, estes agentes compreendem tipicamente entre 0,01% e 10% em peso da composição, preferencialmente, entre 0,01% e 5%, e, ainda mais preferencialmente, entre 0,05% e 2%.

Mais especificamente, os polímeros de poliamina-N-óxido preferidos para utilização nesta invenção contêm unidades possuindo a seguinte fórmula estrutural: $R\text{-}A_x\text{-}P$; onde P é uma unidade polimerizável à qual se pode ligar um grupo N-O, o grupo N-O pode fazer parte da unidade polimerizável ou o grupo N-O pode ser ligado a ambas as unidades; A é uma das seguintes estruturas: -NC(O)-, -C(O)O-, -S-, -O-, -N=; x é 0 ou 1; e R são grupos alifáticos, alifáticos etoxilados, aromáticos, heterocíclicos ou alicíclicos ou qualquer combinação deles, aos quais se pode ligar o azoto do grupo N-O ou o grupo N-O faz parte destes grupos. Os poliamina-N-óxidos preferidos são aqueles nos quais R é um grupo heterocíclico como a piridina, o pirrole, o imidazole, a pirrolidina, a piperidina e derivados destes compostos.

O grupo N-O pode ser representado pelas seguintes estruturas gerais:



onde R_1, R_2 e R_3 são grupos alifáticos, aromáticos, heterocíclicos ou alicíclicos ou combinações destes; x, y e z são 0 ou 1; e o azoto do grupo N-O pode estar ligado ou fazer parte de qualquer dos grupos acima mencionados. A unidade amina-óxido dos poliamina-N-óxidos tem um pKa < 10, preferencialmente, um pKa < 7 e, mais preferencialmente, um pKa < 6.

Pode utilizar-se qualquer esqueleto polimérico, desde que o polímero de amina-óxido formado seja solúvel em água e possua propriedades inibitórias da transferência de corantes. Os exemplos de esqueletos poliméricos apropriados são os polivinilos, os polialquilenos, os poliésteres, os poliéteres, as poliamidas, as poliimidas, os poliacrilatos e misturas destes compostos. Estes polímeros incluem os copolímeros aleatórios ou de bloco nos quais um tipo de monómero é uma amina-N-óxido e o outro tipo de monómero é um N-óxido. Os polímeros de amina-N-óxido possuem tipicamente uma razão de amina para amina-N-óxido entre 10:1 e 1:1 000 000. Contudo, o número de grupos amina-óxido presentes no polímero de poliamina-óxido pode ser variado por copolimerização apropriada ou por um grau apropriado de N-oxidação. As poliamina-óxidos podem ser obtidas em quase qualquer grau de

polimerização. Tipicamente, a massa molecular média está no intervalo entre 500 e 1 000 000, mais preferencialmente, 1 000 e 500 000, e, ainda mais preferencialmente, 5 000 e 100 000. Esta classe preferida de materiais pode ser denominada por "PVNO".

A poliamina-N-óxido mais preferida, útil nestas composições detergentes, é a poli(4-vinilpiridina-N-óxido) que possui uma massa molecular média de cerca de 50 000 e uma razão de amina para amina-N-óxido de 1:4.

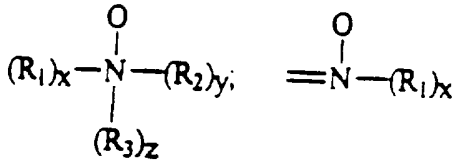
Os copolímeros de N-vinilpirrolidona e os polímeros de N-vinilimidazole (denominados como classe por "PVPVI") são também preferidos para utilização nesta invenção. Preferencialmente, a classe PVPVI possui um intervalo de massas moleculares médias entre 5 000 e 1 000 000, mais preferencialmente, entre 5 000 e 200 000, e, ainda mais preferencialmente, entre 10 000 e 20 000. (O intervalo de massas moleculares médias é determinado por dispersão da luz, como descrito em Barth et al., Chemical Analysis, Vol 113, "Modern Methods of Polymer Characterization", cujas descrições são aqui incorporadas como referência). Os copolímeros PVPVI possuem tipicamente uma razão molar de N-vinilimidazole para N-vinilpirrolidona entre 1:1 e 0,2:1, mais preferencialmente, entre 0,8:1 e 0,3:1, e, ainda mais preferencialmente, entre 0,6:1 e 0,4:1. Estes polímeros podem ser lineares ou ramificados.

As composições da presente invenção também podem utilizar uma polivinilpirrolidona ("PVP") possuindo uma massa molecular média entre 5 000 e 400 000, preferencialmente, entre 5 000 e 200 000, e, ainda mais preferencialmente, entre 5 000 e 50 000. As PVPs são conhecidas dos peritos em detergentes; ver, por exemplo, a EP-A-262,897 e a EP-A-256,696, aqui incorporadas como referência. As composições contendo PVP também podem conter polietilenoglicol ("PEG") possuindo uma massa molecular média entre cerca de 500 e 100 000, preferencialmente, entre 1 000 e 10 000. Preferencialmente, a razão de PEG para PVP, numa base de ppm, distribuída nas soluções de lavagem, está entre 2:1 e 50:1, e, mais preferencialmente, entre 3:1 e 10:1.

As composições detergentes desta invenção também podem conter opcionalmente entre 0,005% e 5% em peso de determinados tipos de abrilhantadores ópticos hidrofílicos, que também proporcionam uma acção inibitória da transferência de

corantes. Se utilizados, estas composições compreenderão preferencialmente entre 0,01% e 1% em peso destes abrilhantadores ópticos.

Os abrilhantadores ópticos hidrofílicos, úteis na presente invenção, são aqueles possuindo a fórmula estrutural:



onde R_1 é seleccionado entre os grupos anilino, N-2-bis-hidroxietilo e NH-2-hidroxietilo; R_2 é seleccionado entre os grupos N-2-bis-hidroxietilo, N-2-hidroxietilo-N-metilamino, morfilino, cloro e amino; e M é um catião que forma sais como o sódio ou o potássio.

Quando, na fórmula acima, R_1 é anilino, R_2 é N-2-bis-hidroxietilo e M é um catião como o sódio, o abrilhantador é o ácido 4,4'-bis-[(4-anilino-6-(N-2-bis-hidroxietil)-s-triazina-2-il)amino]-2,2'-stilbenodissulfónico, sal dissódico. Esta espécie particular de abrilhantador é comercializada sob a marca registada Tinopal-UNPA-GX por Ciba-Geigy Corporation. O Tinopal-UNPA-GX é o abrilhantador óptico hidrofílico preferido, que é útil nas composições detergentes desta invenção.

Quando, na fórmula acima, R_1 é anilino, R_2 é N-2-hidroxietilo-N-metilamino e M é um catião como o sódio, o abrilhantador é o ácido 4,4'-bis-[(4-anilino-6-(N-2-hidroxietilo-N-metilamino)-s-triazina-2-il)amino]-2,2'-stilbenodissulfónico, sal dissódico. Esta espécie particular de abrilhantador é comercializada sob a marca registada Tinopal-5BM-GX por Ciba-Geigy Corporation.

Quando, na fórmula acima, R_1 é anilino, R_2 é morfilino e M é um catião como o sódio, o abrilhantador é o ácido 4,4'-bis-[(4-anilino-6-morfilino-s-triazina-2-il)amino]-2,2'-stilbenodissulfónico, sal de sódio. Esta espécie particular de abrilhantador é comercializada sob a marca registada Tinopal-AMS-GX por Ciba-Geigy Corporation.

A espécie de abrilhantador óptico específica, seleccionada para utilização na presente invenção, proporciona benefícios especialmente efectivos na acção de inibição da

transferência de corantes, quando usada em combinação com os agentes poliméricos inibitórios da transferência de corantes seleccionados, aqui descritos anteriormente. A combinação destes materiais poliméricos seleccionados (por exemplo, PVNO e/ou PVPVI) com estes abrilhantadores ópticos seleccionados (por exemplo, Tinopal UNPA-GX, Tinopal 5BM-GX e/ou Tinopal AMS-GX) proporciona uma inibição significativamente melhor da transferência de corantes em soluções de lavagem aquosas do que qualquer destes dois componentes da composição detergente, quando utilizados separadamente. Sem se ser limitado pela teoria, acredita-se que estes abrilhantadores funcionam desta forma porque possuem uma elevada afinidade para os tecidos na solução de lavagem e, portanto, depositam-se relativamente depressa nestes tecidos. A extensão em que os abrilhantadores se depositam nos tecidos, na solução de lavagem, pode ser definida por um parâmetro denominado "coeficiente de exaustão". O coeficiente de exaustão é, em geral, a razão do a) material abrilhantador depositado no tecido para b) a concentração inicial de abrilhantador na solução de lavagem. Os abrilhantadores com coeficientes de exaustão relativamente altos são os mais apropriados para inibir a transferência de corantes, no contexto da presente invenção.

Claro, entender-se-á que outros tipos de compostos abrilhantadores ópticos convencionais podem ser opcionalmente usados nas presentes composições para proporcionar benefícios convencionais de "brancura" aos tecidos, em vez de um verdadeiro efeito inibitório da transferência de corantes. Esta utilização é convencional e bem conhecida das formulações detergentes.

Outros Ingredientes – Pode incluir-se nas composições desta invenção uma grande variedade de outros ingredientes, que são úteis nas composições detergentes, incluindo outros ingredientes activos, transportadores, hidrotropos, adjuvantes de processamento, corantes ou pigmentos, solventes para formulações líquidas, adjuvantes sólidos para composições em barra, etc. Se se desejar uma formação elevada de espuma, podem incorporar-se, nas composições, impulsionadores da formação de espuma, como as (C_{10}-C_{16})alcanolamidas, tipicamente em quantidades de 1%-10%. As (C_{10}-C_{14})monoetanol- e dietanolamidas ilustram uma classe típica destes impulsionadores da formação de espuma. A utilização destes impulsionadores da formação de espuma com agentes tensioactivos adjuvantes de uma formação elevada de espuma, como os óxidos de aminas, betaínas e sultaínas referidos acima,

também é vantajoso. Se se desejar, podem adicionar-se sais solúveis de magnésio, como o $MgCl_2$ e o $MgSO_4$, em quantidades tipicamente de 0,1%-2%, para proporcionar espuma adicional e realçar a acção de remoção de gordura.

Vários ingredientes detersivos utilizados nas presentes composições podem opcionalmente ser ainda estabilizados por absorção dos referidos ingredientes num substrato hidrofóbico poroso e, depois, por revestimento do referido substrato com um revestimento hidrofóbico. Preferencialmente, o ingrediente detersivo é misturado com um agente tensioactivo antes de ser absorvido no substrato poroso. Na utilização, o ingrediente detersivo é libertado do substrato na solução aquosa de lavagem, onde desempenha a sua função detersiva pretendida.

Para ilustrar esta técnica com mais detalhe, mistura-se uma sílica hidrofóbica porosa (marca registada SIPERNAT D10, DeGussa) com uma solução de enzima proteolítica contendo 3%-5% de agente tensioactivo não iónico álcool(C_{13-15}) etoxilado (EO 7). Tipicamente, a solução de enzima/agente tensioactivo é 2,5x o peso de sílica. O pó resultante é disperso, com agitação, em óleo de silicone (podem usar-se várias viscosidades de óleo de silicone no intervalo entre 500-12 500). A dispersão de óleo de silicone resultante é emulsionada ou então adicionada à matriz detergente final. Por este meio, ingredientes como as acima referidas enzimas, branqueadores, activadores do branqueamento, catalisadores do branqueamento, fotoactivadores, corantes, agentes fluorescentes, amaciadores dos tecidos e agentes tensioactivos hidrolizáveis podem ser "protegidos" para utilização em detergentes, incluindo composições detergentes líquidas para a lavagem da roupa.

As composições detergentes líquidas podem conter água e outros solventes como veículos. Os álcoois primários ou secundários de baixa massa molecular, exemplificados pelo metanol, etanol, propanol e isopropanol, são adequados. Os álcoois monohídricos são preferidos para solubilizar agentes tensioactivos, mas os polióis como aqueles contendo entre 2 e cerca de 6 átomos de carbono e entre 2 e 6 grupos hidroxilo (por exemplo, 1,3-propanodiol, etilenoglicol, glicerina e 1,2-propanodiol) também podem ser usados. As composições podem conter entre 5% e 90%, tipicamente, entre 10% e 50%, destes veículos.

As composições detergentes desta invenção serão preferencialmente formuladas de forma que, durante o uso em operações de lavagem aquosa, a água de lavagem possua um pH entre 6,5 e 12, preferencialmente, entre 7,5 e 11. As técnicas para controlar o pH nas dosagens de utilização recomendadas incluem o uso de tampões, bases, ácidos, etc. e são bem conhecidas dos peritos.

EXEMPLO I

Etoxilação de Poli(etilenoimina) com uma Massa Molecular Média de 1 200 - A um balão de 250 ml de fundo redondo e três tubuladuras, equipado com um adaptador de Claisen, um termómetro ligado a um controlador de temperatura (Therm-O-Watch™, I^2R), um tubo para entrada de gás e um agitador mecânico, adiciona-se poli(etilenoimina) MM 1 200 (Polysciences, 65,6 g, 0,055 mol). Adiciona-se o gás óxido de etileno (Liquid Carbonics) através do tubo para entrada de gás, sob argon, a aproximadamente 140°C, com agitação muito rápida, até se obter um incremento de peso de 16,8 g (correspondendo a 0,25 unidades etoxi-). Aproveita-se uma porção de 25 g deste material amarelo tipo gel. Adiciona-se óxido de etileno ao restante material, como descrito acima, até se obter um incremento de peso de 11,7 g (correspondendo a um total de 0,50 unidades etoxi-). Aproveita-se uma porção de 25 g deste material amarelo tipo gel. Adiciona-se óxido de etileno ao restante material, como descrito acima, até se obter um incremento de peso de 8,3 g (correspondendo a um total de 0,78 unidades etoxi-). Aproveita-se uma porção de 25 g deste material amarelo tipo gel. Adiciona-se óxido de etileno ao restante material, como descrito acima, até se obter um incremento de peso de 3,4 g (correspondendo a um total de 1 unidade etoxi-), para permitir a obtenção de **4** g de material cor-de-laranja tipo gel.

EXEMPLO II

Etoxilação de Poli(etilenoimina) com uma Massa Molecular Média de 1 800 - A um balão de 250 ml de fundo redondo e três tubuladuras, equipado com um adaptador de Claisen, um termómetro ligado a um controlador de temperatura (Therm-O-Watch™, I^2R), um tubo para entrada de gás e um agitador mecânico, adiciona-se poli(etilenoimina) MM 1 800 (Polysciences, 50,0 g, 0,028 mol). Adiciona-se o gás óxido de etileno (Liquid Carbonics) através do tubo para entrada de gás, sob argon, a aproximadamente 140°C, com agitação muito rápida, até se obter um incremento de peso de 52 g (correspondendo a 1,2 unidades etoxi-). Aproveita-se uma porção de 50 g deste material amarelo tipo gel. Adicionam-se pastilhas de hidróxido de potássio

(Baker, 0,30 g, 0,0053 mol) ao restante material. Após a dissolução do hidróxido de potássio, adiciona-se óxido de etileno, como descrito acima, até se obter um incremento de peso de 60 g (correspondendo a um total de 4,2 unidades etoxi-). Aproveita-se uma porção de 53 g deste líquido castanho viscoso. Adiciona-se óxido de etileno ao restante material, como descrito acima, até se obter um incremento de peso de 35,9 g (correspondendo a um total de 7,1 unidades etoxi-), para permitir a obtenção de 94,9 g de líquido castanho viscoso. O hidróxido de potássio nas últimas duas amostras é neutralizado por adição das quantidades teóricas de ácido metanosulfónico.

EXEMPLO III

Benzilação de Poli(etilenoimina) MM 1 800 numa Percentagem de 10 Mole % Relativa aos Azotos e sua Subsequente Etoxilação - Um balão de 100 ml de fundo redondo e três tubuladuras é equipado com uma barra de agitação mecânica, um condensador, um termómetro, um aparelho para controlo da temperatura (Therm-O-Watch™, I^2R) e um funil de adição. A este balão de reacção, adiciona-se poli(etilenoimina) MM 1 800 (Polysciences Inc, 20,0 g, 0,011 moles). No funil de adição, introduz-se o cloreto de benzilo (Aldrich, 5,9 g, 0,047 moles), que é suficiente para reagir com 10 mole % dos azotos disponíveis na poli(etilenoimina). O balão reaccional é agora aquecido a 100°C, sob argon e, a esta temperatura, introduz-se o cloreto de benzilo gota-a-gota, a uma velocidade de cerca de 1 gota cada 3 segundos. Verifica-se uma exoterma de aproximadamente 10°C, durante o processo de adição. Após terminar a adição do cloreto de benzilo, continua-se o aquecimento da reacção a 100°C, sob argon, durante 5 horas. Depois de um breve período de arrefecimento, o produto de cor laranja é dissolvido em metanol para formar uma solução a 20%, em peso. A esta solução, adiciona-se a quantidade teórica de uma solução a 25%, em peso, de metóxido de sódio em metanol (Aldrich, 10,1 g, 0,047 moles) para neutralizar o HCl formado durante a reacção. O sal precipitado é removido da solução amarela por filtração, usando vácuo de aspiração. A solução é depois desprovida de metanol num evaporador rotativo (Büchi), a 50°C, por meio de vácuo de aspiração, para originar PEI-1800 benzilada.

Etoxilação de PEI-1800 Benzilada – Um balão de 250 ml de fundo redondo e três tubuladuras é equipado com um tubo para entrada de gás ao qual se adaptou uma ponta de vidro, um termómetro, um aparelho para controlo da temperatura (Therm-O-

Watch™, I^2R) e um agitador mecânico com uma haste de vidro e uma lâmina em Teflon. A poli(etilenoimina) benzilada (10,2 g, 0,005 moles), como preparada acima, é colocada no balão reaccional. A reacção é levada a 150°C, sob argon, com agitação vigorosa. Neste ponto, borbulha-se óxido de etileno (Liquid Carbonics) no vaso reaccional, até se observar um incremento de peso de 3,7 g no produto (este incremento de peso corresponde a um nível de etoxilação E = 0,5 relativamente aos locais de azoto disponíveis no polímero). Remove-se uma porção deste produto (4,1 g) do vaso de reacção, e a temperatura da reacção é mantida a 150°C. Continua-se o fluxo de óxido de etileno para a reacção até se obter um incremento de peso no produto de 2,7 g (nível de etoxilação E = 1). Remove-se uma porção (5,4 g) do produto oleoso castanho da reacção e adiciona-se 1 mole % de hidróxido de potássio como catalisador. Continua-se o fluxo de óxido de etileno até se notar um incremento de peso adicional no produto de 13,4 g (nível de etoxilação E = 5,6). Mais uma vez, remove-se uma porção (9,5 g) deste produto, continuando-se a etoxilação como acima, após a adição de catalisador hidróxido de potássio adicional (0,112 g). O produto ganha 12,8 g de peso durante este passo do procedimento de etoxilação (E = 14). Pára-se a etoxilação, e este produto final é guardado. O catalisador básico nas duas últimas etoxilações é neutralizado com ácido metanosulfónico (Aldrich). Cada uma das amostras de polímero é testada relativamente à solubilidade em água, em água desionisada, em pequenos frascos com tampa de enroscar. As amostras E = 5,6 e E = 14 são solúveis numa solução a 10% em peso, e a amostra E = 1 é solúvel numa solução a 1%. A amostra E = 0,5 é só parcialmente solúvel numa solução a 1%. Forma-se uma suspensão ligeiramente baça neste caso.

EXEMPLO IV

Síntese de Poli(etilenoimina) MM 1 800, Propoxilada a P = 1 e depois Etoxilada a E = 6,5 e 10,1 - Um balão de 250 ml de fundo redondo e três tubuladuras é equipado com uma barra de agitação magnética, um condensador de gelo seco, um funil de adição, um termómetro e um aparelho para controlo da temperatura (Therm-O-Watch™, I^2R). A este balão reaccional, adiciona-se poli(etilenoimina) MM 1 800 (Polysciences Inc., 20,2 g, 0,011 moles) e uma massa igual de água destilada. No funil de adição, introduz-se o óxido de propileno (Aldrich, 11,8 g, 0,203 moles). O vaso reaccional é agora aquecido a 80°C, sob argon, e, a esta temperatura, introduz-se o óxido de propileno gota-a-gota na reacção, em pequenos incrementos, durante uma hora. A adição do óxido de propileno provoca uma exoterma. Assim, a velocidade de adição é

controlada de forma a que a temperatura da reacção nunca suba acima de cerca de 90°C. Depois de se ter adicionado todo o óxido de propileno, continua-se o aquecimento da mistura reaccional durante mais uma hora, até já não se observar qualquer refluxo do óxido de propileno. A solução-produto é transferida para um balão de fundo redondo de 250 ml e desprovida de água no evaporador rotativo (Büchi), a 60°C, por vácuo de aspiração. A uma parte do produto amarelo, transparente e viscoso (35,1 g, 0,008 moles) adicionam-se 3,8 g de uma solução a 25% de metóxido de sódio em metanol (Aldrich). O balão é depois colocado no Kugelrohr (Aldrich), a 160°C e 2 mm de Hg, durante 5 horas, até todo o sal metóxido se dissolver e o metanol e qualquer água residual serem destilados.

O produto acima (17,0 g, 0,004 moles) é transferido para um balão de 250 ml de fundo redondo e três tubuladuras, equipado com um tubo para a entrada de gás ao qual se adaptou uma ponta de vidro, um termómetro, um aparelho para controlo da temperatura (Therm-O-Watch™, I^2R) e um agitador mecânico com uma haste de vidro e uma lâmina em Teflon. A reacção é levada até 150°C, sob argon, com agitação vigorosa. Neste ponto, o vaso reaccional é profusamente submetido a uma corrente forte de argon, durante aproximadamente 15 minutos. O gás óxido de etileno (Liquid Carbonics) é depois borbulhado através da reacção, até se observar um incremento de peso de 45,0 g no produto (este incremento de peso corresponde a um nível de etoxilação E = 6,5, relativamente aos locais de azoto disponíveis no polímero). Uma porção do produto de cor dourada (30,2 g) é removida do vaso reaccional, e a temperatura da reacção é mantida a 150°C. O sistema reaccional é mais uma vez purgado neste ponto com um fluxo forte de argon, durante cerca de 15 minutos. Retoma-se o fluxo de óxido de etileno após a purga, até se registar um incremento de peso no produto de 12,5 g (nível de etoxilação E = 10,1). A cor do produto neste ponto é essencialmente a mesma que no nível E anterior. O catalisador básico em cada produto de etoxilação é neutralizado com ácido metanosulfónico (Aldrich). Cada uma das amostras de polímero é solúvel numa solução a 10% em água desionisada.

EXEMPLO V

Benzoílação (25 mol %) e Subsequente Etoxilação de Poli(etilenoimina) MM 600 - Um balão de 250 ml de fundo redondo e três tubuladuras é equipado com uma barra de agitação magnética, um termómetro, um aparelho para controlo da temperatura(Therm-O-Watch™, I^2R), um adaptador de Claisen modificado e um

condensador preparado para destilação. A este balão reaccional adiciona-se a poli(etilenoimina) MM 600 (Polysciences Inc., 61,9 g, 0,103 moles) e benzoato de metilo (Aldrich, 48,7 g, 0,358 moles). A reacção é aquecida a 150°C, durante 3 horas, sob argon, à medida que o metanol é destilado. O produto é um óleo amarelo, brilhante e viscoso (do qual se recolhem 10 g). Adicionam-se cerca de 82,7 g do produto a um balão de 500 ml de fundo redondo e três tubuladuras, equipado com um tubo para a entrada de gás ao qual se adaptou uma ponta de vidro, um termómetro, um aparelho para controlo da temperatura (Therm-O-Watch™, I^2R) e um agitador mecânico com uma haste de vidro e uma lâmina em Teflon. A reacção é levada a 150°C, sob argon, com agitação vigorosa. Neste ponto, borbulha-se óxido de etileno (Liquid Carbonics) no vaso reaccional, até se obter um incremento de peso no produto de 36,0 g (este incremento de peso corresponde a um nível de etoxilação de cerca de E = 1,0, relativo aos restantes locais de azoto da amina, NH, no polímero). Retira-se uma porção do produto vermelho forte (19,6 g) do vaso reaccional, e a temperatura de reacção é mantida a 150°C. Adiciona-se catalisador hidróxido de potássio (Baker, 0,48 g, 1 mole %) à reacção e permite-se que este se dissolva. Continua-se o fluxo de óxido de etileno para a reacção até se notar um incremento de peso de 37,1 g (nível de etoxilação E ~ 2,2). Mais uma vez, remove-se uma porção deste produto oleoso castanho (49,2 g) e continua-se a etoxilação até se observar um incremento de peso adicional no produto de 66,4 g (E ~ 5,7). Interrompe-se a etoxilação e recolhe-se este último produto oleoso castanho escuro. O catalisador básico nos dois últimos produtos etoxilados é neutralizado com ácido metanosulfónico (Aldrich). A PEI-600 benzoílada em 25 mol % forma uma solução branca baça em água desionisada a 1%, indicando uma solubilidade muito limitada. Os dois primeiros produtos de etoxilação são totalmente solúveis numa solução a 10% em água desionisada, enquanto que o nível E mais elevado não se dissolve totalmente nesta concentração.

EXEMPLO VI

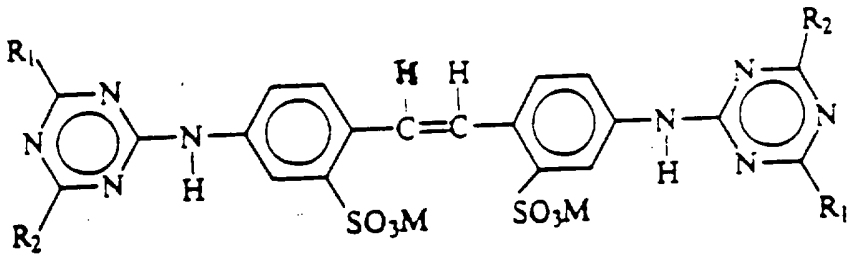
Síntese de MM 2018,5, Subsequente Reacção com Poli(etilenoimina) MM 1 800 e Subsequente Etoxilação - Um balão de 100 ml de fundo redondo e três tubuladuras é equipado com uma barra de agitação, um condensador, um funil de adição, um termómetro e um aparelho para controlo da temperatura (Therm-O-Watch™, I^2R). A este balão de reacção adiciona-se o poli(etilenoglicol), éter metílico MM 2 000 (Aldrich, 60,0 g, 0,030 moles). O vaso reaccional é levado a 65°C, de forma ao poli(etilenoglicol), éter metílico se fundir, e depois a reacção é arrefecida a 55°C e

mantida a esta temperatura. Coloca-se cloreto de tionilo (Aldrich, 11,7 g, 0,100 moles) no funil de adição e este é introduzido, gota-agota, no vaso reaccional, durante um período de 20 minutos. A reacção é aquecida durante a noite, sob argon, a 55°C. O produto tipo cera de cor laranja suave é recolhido em cloreto de metileno suficiente (Baker) para formar uma solução a 30% em peso, e é depois removido deste no evaporador rotativo, a 45°C, sob vácuo de aspiração. O pH do produto é de ~ 2 neste ponto, usando tiras de papel indicador. O produto é de novo dissolvido em cloreto de metileno (Baker) até se obter uma solução a 30% e colocado numa ampola de decantação. A solução-produto é lavada uma vez com uma solução saturada de carbonato de potássio (Baker) em água. A camada de cloreto de metileno é retirada e, mais uma vez, colocada no evaporador rotativo, nas condições acima referidas. O alfa-(2-cloroetilo)-omega-metoxi-poli(oxi-1,2-etanodiílo) é obtido como um material ceroso cor-de-laranja.

O alfa-(2-cloroetilo)-omega-metoxi-poli(oxi-1,2-etanodiílo) (13,1 g, 0,0065 moles), a poli(etilenoimina) MM 1 800 (Polysciences, Inc., 11,7 g, 0,0065 moles) e água desionisada suficiente para formar uma solução a 35%, em peso, são adicionados a um balão de 100 ml de fundo redondo e três tubuladuras, equipado com uma barra de agitação, um condensador, um termómetro e um aparelho para controlo da temperatura (Therm-O-Watch™, I^2R). A solução reaccional límpida é aquecida durante a noite a 80°C, sob argon. Após a reacção estar completa, adiciona-se a quantidade teórica de solução de hidróxido de sódio a 50% (Baker) para neutralizar o ácido formado. A solução é depois colocada num balão de 250 ml de fundo redondo e evaporada no evaporador rotativo, a 60°C, sob vácuo de aspiração. Os últimos vestígios de água são removidos num equipamento Kugelrohr (Aldrich), sob condições de ~2 mm de Hg e 120°C, durante 3 horas. Pesa-se uma porção do produto amarelo ceroso (14,2 g, 0,004 moles) num balão de 100 ml de fundo redondo e três tubuladuras, equipado com um tubo para a entrada de gás ao qual se adaptou uma ponta de vidro, um termómetro, um aparelho para controlo da temperatura (Therm-O-Watch™, I^2R) e um agitador mecânico com uma haste de vidro e uma lâmina em Teflon. A reacção é levada a 150°C, sob argon, com agitação vigorosa. Neste ponto, borbulha-se o óxido de etileno (Liquid Carbonics) no vaso reaccional até se observar um incremento de peso no produto de 3,4 g (este incremento de peso corresponde a um nível de etoxilação E = 0,7, relativo aos locais de azoto disponíveis no polímero). Remove-se uma porção desta cera amarela escura e continua-se o fluxo de óxido de

etileno, a 150°C, até se obter um incremento de peso de 2,7 g (nível de etoxilação E = 1,1). Mais uma vez, recolhe-se uma porção deste produto cor-de-laranja e adiciona-se 1 mole % de hidróxido de potássio (Baker) como catalisador. Continua-se a etoxilação, a 150°C, até se registar um incremento de peso final no produto de 3,1 g (E = 2,0). O catalisador básico neste polímero de cor vermelha é neutralizado com ácido metanosulfónico (Aldrich). Todas as amostras de polímero mostram uma boa solubilidade em água desionisada numa solução a 10%.

Exemplo da estrutura que possui um grau de etoxilação = 1, excepto onde o MPEG está ligado:



EXEMPLO VII

Prepara-se uma composição detergente granular compreendendo os seguintes ingredientes.

Componente	% em Peso
(C_{13})alquilbenzenosulfonato linear	22
Fosfato (como tripolifosfato de sódio)	30
Carbonato de sódio	14
Silicato de sódio	3
Zeólito A (0,1-10 microns)	8,2
Nonanoíloxibenzenosulfonato	3,2

Percarbonato de sódio*	4,5
Quelante (ácido dietilenotriaminopentacético)	0,4
Sulfato de sódio	5,5
Agente dispersivo (Exemplo III)	0,4
Componentes vestigiais, adjuvante** e água	Perfazer para 100%

* Tamanho médio de partícula de 400 a 600 microns.

** Pode ser seleccionado entre materiais convenientes como $CaCO_3$, talco, argila e silicatos.

Para testar a acção dispersiva da sujidade dos agentes dispersivos, usa-se o seguinte método de teste.

Utilizam-se tecidos brancos, incluindo malha de algodão, malha de 100% de algodão, *polycotton*, tecido felpudo para toalhas de banho, *polycotton* 60/40, *polycotton* 50/50 e 100% de poliéster, no teste. Usando uma máquina de lavar Sears KENMORE, os tecidos são desengomados com um detergente granular comercial (DASH). A lavagem é conduzida em 0 grãos por galão (gpg) de água, a uma temperatura de 120°F (48,8°C), durante 12 minutos, com enxaguamento subsequente em 0 gpg de água, a uma temperatura de 120°F (48,8°C). Este passo de desengomamento é efectuado duas vezes e é seguido por dois ciclos adicionais de lavagem usando só água. Os tecidos desengomados são dispostos em amostras (5 polegadas quadradas sendo 6,45 cm^2).

O teste é efectuado numa Automatic Min Washer (AMW) de 5 câmaras para simular uma operação de lavagem à mão utilizando condições padrão. Depois de se encherem as câmaras da AMW com 7,6 litros (2 galões) de água cada, a composição detergente (acima) e o agente dispersivo são adicionados a cada câmara. As amostras de teste limpas são depois introduzidas separadamente com uma quantidade de lastro sujo e não lavado para trazer a razão água/tecido para o nível desejado de aproximadamente 0,5:1 para cerca de 15:1 (litros:kg). O lastro é dividido em metades iguais entre a fórmula contendo o agente dispersivo e uma câmara contendo uma fórmula de controlo idêntica sem agente dispersivo. O ciclo de lavagem é conduzido em 8 grãos por galão (gpg) de água, a uma temperatura de 25°C (77°F). O ciclo de lavagem consiste num ensopamento de 30 minutos, seguido de 10 minutos

de agitação. Após o ciclo de lavagem, há um ciclo de rotação de 2 minutos, seguido de dois ciclos de enxaguamento de 2 minutos, usando 8 gpg de água, a uma temperatura de 25°C (77°F). Para testes com multi-ciclos, as amostras de teste são secas e repetem-se os passos anteriores, usando as mesmas amostras de teste e novos fardos sujos.

No final do último ciclo de enxaguamento, as amostras de teste são secas num secador. São depois efectuadas leituras Tristimulus (L, a, b) para cada amostra de teste. A acção de brancura em termos de Valores de Brancura Hunter (W) é depois calculada de acordo com a seguinte equação:

$W = (7L^2 - 40Lb)/700$

Quanto maior o valor para W, melhor a acção de brancura. Todos os tecidos apresentam uma brancura melhorada após a lavagem, em comparação com os tecidos que não foram expostos aos agentes dispersivos desta invenção.

EXEMPLO VIII

Prepara-se uma barra para lavagem da roupa, adequada para lavar à mão tecidos sujos por processos de extrusão padrão, compreendendo os seguintes ingredientes:

Componente	% em Peso
(C_{12})alquilbenzenosulfonato linear	30
Fosfato (como tripolifosfato de sódio)	7
Carbonato de sódio	25
Pirofosfato de sódio	7
Coco-monoetanolamida	2
Zeólito A (0,1-10 microns)	5
Carboximetilcelulose	0,2
Poliacrilato (m. m. 1 400)	0,2
Agente dispersivo (Exemplo I)	0,5
Abrilhantador, perfume	0,2
Protease	0,3
$CaSO_4$	1
$MgSO_4$	1

Água	4
Adjuvante*	Perfazer para 100%

* Pode ser seleccionado entre materiais convenientes como $CaCO_3$, talco, argila e silicatos.

Para testar a acção dispersiva da sujidade dos agentes dispersivos, segue-se o método de teste usado no Exemplo VII. Todos os tecidos apresentam uma brancura melhorada após a lavagem, em comparação com tecidos que não foram expostos aos agentes dispersivos da sujidade desta invenção.

EXEMPLO IX

Prepara-se uma composição detergente líquida concentrada, compreendendo os seguintes ingredientes

Componente	% em Peso
Ácido (C_{14-15})alquilpolietoxilato (2,25) sulfónico	10,6
Ácido (C_{12-13})alquilbenzenosulfónico linear	12,5
Polietoxilato (6,5) de (C_{12-13})alquilo	2,4
Cumenosulfonato de sódio	6
Etanol	1,5
1,2-propanodiol	4
Monoetanolamina	1
Ácido gordo em C_{12-14}	2
Agente dispersivo (Exemplo II)	1,5
Hidróxido de sódio	para pH 9 ou superior
Componentes vestigiais, adjuvante* e água	Perfazer para 100%

* Pode ser seleccionado entre materiais convenientes como $CaCO_3$, talco, argila e silicatos.

Para testar a acção dispersiva da sujidade dos agentes dispersivos, segue-se o método de teste usado no Exemplo VII. Todos os tecidos apresentam uma brancura melhorada após a lavagem, em comparação com tecidos que não foram expostos aos agentes dispersivos da sujidade desta invenção.

Enquanto as composições e processos da presente invenção são particularmente úteis em operações de lavagem à mão de tecidos, deve entender-se que eles também são úteis em qualquer sistema de lavagem que envolva razões água:tecidos baixas. Um destes sistemas é referido na Patente US 4,489,455, concedida a Spendel em 25 de Dezembro de 1984, que envolve uma máquina de lavar que faz contactar os tecidos com água de lavagem contendo ingredientes detersivos, usando uma razão água:tecidos baixa, em vez do método convencional de submergir os tecidos num banho aquoso. Tipicamente, a razão água:tecidos cai no intervalo entre 0,5:1 e 6:1 (litros de água:kg de tecidos).

EXEMPLO X

Usando a máquina e as condições de operação referidas na Patente US 4,489,455, citada acima, usam-se 25 gramas de uma composição de acordo com o Exemplo IX desta aplicação para lavar tecidos. Se se desejar, a formação de espuma por parte da composição pode ser minimizada por incorporação, na composição, de 0,2% a 2% em peso de um ingrediente controlador da formação de espuma do tipo ácido gordo, álcool secundário ou silicone.

Composições para a Lavagem da Louça

Outro aspecto da presente invenção está relacionado com composições para a lavagem da louça, em particular composições para a lavagem automática e manual da louça, especialmente composições líquidas para a lavagem manual da louça.

As composições líquidas para a lavagem da louça, de acordo com a presente invenção, compreendem preferencialmente entre, pelo menos, 0,1%, mais preferencialmente, entre 0,5% e 30%, e, ainda mais preferencialmente, entre 1% e 15% do agente dispersivo e entre 1% e 99,9% de um agente tensioactivo detersivo.

As composições líquidas para a lavagem da louça, de acordo com a presente invenção, podem compreender quaisquer dos ingredientes aqui acima referidos. Além disso, as composições para a lavagem da louça podem compreender outros ingredientes como bactericidas, agentes quelantes, impulsionadores da formação de espuma, opacificantes e iões cálcio e magnésio.

EXEMPLO XI

As seguintes composições líquidas da presente invenção são preparadas por mistura dos ingredientes referidos, nas quantidades apresentadas.

Ingredientes	Composição (em % em peso)					
	A	B	C	D	E	F
Água	28,0	34,0	30,0	41,0	41,0	36,0
Etanol	13,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Ácido dodecilbenzenosulfónico linear	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Cocoílsulfato de sódio	1,0	-	1,0	-	-	-
Produto da condensação de 1 mole de oxoálcool em C_{13}-C_{15} e 7 moles de óxido de etileno	7,0	-	-	-	7,0	-
Produto da condensação de 1 mole de oxoálcool em C_{13}-C_{15} e 5 moles de óxido de etileno	-	7,0	7,0	7,0	-	7,0
Cloreto de (C_{12}-C_{14})-(2-hidroxietil)-dimetilamónio	-	0,5	0,5	-	0,5	0,5
Ácido dodecenilsuccínico	12,5	-	-	10,0	-	-
Ácido dodecenil-tetradecenilsuccínico	-	-	-	-	10,0	-
TMS/TDS*	-	12,5	-	-	-	-
Tripolifosfato de sódio	-	-	15,0	-	-	-
Zeólito	-	-	-	-	-	15,0
Ácido cítrico	1,0	3,0	2,8	2,8	3,0	2,8
Ácido oleico	3,0	-	-	-	-	-
Dietilenotriamina penta(ácido metilenofosfónico)	0,7	0,7	-	-	-	-
Hexametilenodiamina tetra(ácido metilenofosfónico)	-	-	0,6	-	-	0,7
Agente dispersivo da sujidade (Ex. 2)	0,5	1,5	2,0	0,5	5,0	0,2
Protease 8 KNPU/g	0,5	-	-	-	-	-
Protease 16 KNPU/g	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Amilase	0,2	-	-	-	-	0,2
Formato de sódio	1,0	-	1,5	1,0	-	-
Acetato de sódio	-	2,5	2,5	-	-	-

Acetato de magnésio tetrahidratado	1,7	-	1,7	0,1	-	-
Cloreto de magnésio hexahidratado	-	1,7	-	-	0,1	0,7
Hidróxido de sódio	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Perfume e componentes vestigiais	Perfazer para 100%					

* Mistura de tartarato-monosuccinato/tartarato-disuccinato (80:20)

EXEMPLO XII

Uma composição para a lavagem automática da louça é como se segue.

Componente	% em Peso
Citrato trisódico	15
Carbonato de sódio	20
Silicato[1]	9
Agente tensioactivo não iónico[2]	3
Poliacrilato de sódio (m. m. 4 000)[3]	5
Enzima Termamyl (60T)	1,1
Enzima Savinase (12T)	3,0
Agente dispersivo da sujidade (Exemplo I)	1,0
Componentes vestigiais	Perfazer para 100%

[1] – BRITESIL, PQ Corporation

[2] – Polietilenóxido/polipropilenóxido com baixa formação de espuma

[3] – ACCUSOL, Rohm and Haas

Na composição acima, o agente tensioactivo pode ser substituído por uma quantidade equivalente de qualquer agente tensioactivo não iónico com baixa formação de espuma. Os exemplos incluem álcoois de cadeia linear etoxilados com baixa ou nenhuma formação de espuma, como a série Plurafac™ RA, fornecida por Eurane Co., a série Lutensol™ LF, fornecida por BASF Co., a série Triton™ DF, fornecida por Rohm and Haas Co. e a série Synperonic™ LF, fornecida por ICI Co.

As composições automáticas para a lavagem da louça podem ter uma forma granular, de pastilha, de barra ou de adjuvante do enxaguamento. Os métodos para produzir

grânulos, pastilhas, barras ou adjuvantes do enxaguamento são conhecidos na técnica. Ver, por exemplo, os Pedidos WO95/05440, WO95/12656, WO95/12653, WO95/12654, WO93/04153 e WO93/21290.

Todas as composições granulares mencionadas anteriormente podem ser disponibilizadas como grânulos secos por meio de aerossol como aglomerados ou grânulos de alta densidade (acima de 600 g/l). Estes grânulos (que não devem conter componentes oxidáveis) podem compreender, por exemplo, silicatos solúveis em água e carbonatos.

Enquanto os exemplos anteriores ilustram o uso da presente tecnologia em composições de limpeza/dispersão da sujidade concebidas para utilização na lavagem da roupa e da louça, os peritos saberão que estes sistemas podem ser usados em qualquer circunstância em que se deseje uma dispersão melhorada da sujidade.

Assim, a tecnologia desta invenção pode ser usada, por exemplo, para limpar equipamentos protéticos, como dentaduras, em composições dentífricas e em quaisquer outras circunstâncias em que a dispersão da sujidade seja vantajosa para o utilizador.

Lisboa, 10 MAR. 2000

Por THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

ENG.º MANUEL MONIZ PEREIRA

Agente Oficial da Propriedade Industrial

Arco da Conceição, 3, 1º - 1100 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Composição dispersiva da sujidade compreendendo, pelo menos, 0,1%, em peso da composição, de um polímero de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada substancialmente não carregada, na qual o referido polímero de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada compreende um esqueleto contendo azoto com uma massa molecular média entre 600 e 10 000; na qual o referido polímero de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada possui uma etoxilação/propoxilação média entre 0,5 e 10 por azoto; e na qual o referido polímero de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada compreende até 4 propoxilatos por local disponível nos azotos, desde que, quando a composição for uma composição líquida para a lavagem da roupa, a quantidade de polímero de polialquilenoamina não seja 20 ppm em 2 000 ppm da composição e o polímero de polialquilenoamina não seja um polímero com uma massa molecular média de 600, possuindo uma etoxilação média de 3, ou um polímero com uma massa molecular média de 1 800, possuindo uma etoxilação média de 5.

2. Composição detergente para a lavagem da roupa compreendendo agentes tensioactivos convencionais, outros ingredientes detersivos e uma composição dispersiva da sujidade, de acordo com a reivindicação 1.

3. Composição para a lavagem automática da louça compreendendo um agente tensioactivo não iónico com baixa formação de espuma e uma composição dispersiva da sujidade, de acordo com a reivindicação 1.

4. Composição detergente líquida compreendendo uma composição dispersiva da sujidade, de acordo com a reivindicação 1.

5. Composição detergente em barra compreendendo uma composição dispersiva da sujidade, de acordo com a reivindicação 1.

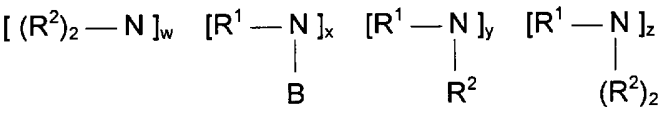
6. Método para melhorar a acção dispersiva da sujidade de composições detergentes, no qual o referido melhoramento compreende juntar a essas composições uma quantidade efectiva de polímero de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada, de acordo com a reivindicação 1.

7. Método para branquear e/ou limpar tecidos, superfícies duras ou louça que compreende contactar os referidos tecidos, superfícies duras ou louça com um meio aquoso compreendendo uma quantidade efectiva de uma composição dispersiva da sujidade, de acordo com a reivindicação 1.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, no qual o referido meio aquoso compreende entre 0,1 ppm e 700 ppm do referido polímero de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada e no qual o referido meio aquoso tem um pH acima de 9.

9. Método para dispersar sujidades não polares num meio aquoso, que compreende adicionar uma quantidade efectiva de composição dispersiva, de acordo com a reivindicação 1.

10. Composição dispersiva da sujidade compreendendo, pelo menos, 0,1%, em peso da composição, de um polímero de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada substancialmente não carregada, de acordo com a reivindicação 1, com a fórmula



onde cada R^1 é, independentemente, C_2-C_{12} alquileno, alquenileno, arileno, alcarileno; cada R^2 é, independentemente, H, um grupo alquilo em C_1-C_8 linear, ramificado ou cíclico, fenilo, benzilo, um grupo aroílo ou alcanoílo em C_1-C_8 ou o grupo -- L -- X; onde X é um grupo não iónico ou um grupo aniónico e L é uma cadeia hidrofílica que contém a porção polioxialquileno $[(R^5O)_{m'}(CH_2CH_2O)_{n'}(R^5O)_{m''}(CH_2CH_2O)_{n''}]$, onde cada R^5 é, independentemente, H, alquileno ou hidroxialquileno em C_3-C_4, m' + m'' = m, n' + n'' = n, onde m está entre 0 e 4, n está entre 0 e 16, m + n está entre 1 e 16; e desde que, pelo menos, 0,5 dos grupos R^2 seja -- L -- X; w seja 1 ou 0, desde que, quando w = 0, cada R^1 terminal seja, independentemente, alquilo, alquenilo, arilo ou alcarilo em C_2-C_{12}; x + y + z seja, pelo menos, 14; e B representa uma continuação desta estrutura por ramificação; onde o referido polímero de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada compreende um esqueleto contendo azoto com uma massa molecular média entre 600 e 10 000; e onde o referido polímero possui uma etoxilação/propoxilação média entre 0,5 e 10 por azoto.

Lisboa, 10 MAR. 2000

Por THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

ENGº MANUEL MONIZ PEREIRA

Agente Oficial da Propriedade Industrial

Arco da Conceição, 3, 1º - 1100 LISBOA

RESUMO

COMPOSIÇÕES CONTENDO POLÍMEROS DE POLIALQUILENOAMINA ETOXILADA/PROPOXILADA COMO AGENTES DISPERSIVOS DA SUJIDADE

São disponibilizadas composições de limpeza e dispersão da sujidade compreendendo polímeros de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada. Assim, as composições detergentes que compreendem polímeros de polialquilenoamina etoxilada/propoxilada, como a poli(etilenoimina) com um grau de etoxilação de 1,0, têm uma acção de dispersão da sujidade na solução de lavagem e proporcionam benefícios de branqueamento e/ou limpeza aos tecidos, superfícies duras ou louça.