



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

(21) **PI0618040-0 A2**

(22) Data de Depósito: 07/11/2006  
(43) Data da Publicação: 16/08/2011  
(RPI 2119)



(51) *Int.Cl.:*  
C11D 3/00 2006.01  
C11D 3/33 2006.01  
C11D 3/20 2006.01  
C11D 3/37 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DETERGENTE**

(30) Prioridade Unionista: 07/11/2005 GB 0522658.4

(73) Titular(es): RECKITT BENCKISER N.V.

(72) Inventor(es): Judith Preuschen, Ralf Wiedemann

(74) Procurador(es): Di Blasi, Parente, Vaz e Dias & AL

(86) Pedido Internacional: PCT GB2006004149 de 07/11/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/052064 de 10/05/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DETERGENTE. Composição detergente para lavar louças, preferivelmente de pH neutro, e compreendendo um abrasivo biodegradável forte e opcionalmente um alvejante, e opcionalmente um polímero sulfonado.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para:  
"COMPOSIÇÃO DETERGENTE".

A invenção se refere a uma composição detergente para máquinas de lavar louças.

5        Nos anos recentes tem havido uma tendência crescente constante em direção a composições detergentes mais seguras e ambientalmente convenientes. Isso tem levado ao desenvolvimento de agentes complexantes alternativos (abrasivos), os quais são usados ao invés de abrasivos  
10        predominantemente baseados em fósforo. Abrasivos de fosfato podem ser associados com questões de eutroficação.

      Por outro lado, fosfatos podem se ligar a íons cálcio e magnésio, podem agir como uma fonte de alcalinidade para o detergente, eles são usados para tamponar o líquido de  
15        lavagem numa lava-louças acima de pH 9 juntamente com outras substâncias químicas tais como dissilicato, metassilicatos e soda.

      Fosfatos também são capazes de dispersar carbonato de cálcio existente no líquido de lavagem para impedir manchas  
20        sobre vidros.

      Dessa forma, a substituição de fosfatos num detergente significa compensar pelo menos quatro diferentes funções num detergente alcalino. (1) fornecer alcalinidade; (2) capacidade de tamponamento, (3) complexação de íons

magnésio e cálcio; e (4) capacidade de dispersão de carbonato de cálcio.

O uso de agentes complexantes biodegradáveis ambientalmente mais compatíveis, tais como ácido  $\beta$ -alaninodiacético ( $\beta$ -ADA) e ácido isoserinodiacético (ISDA) em detergentes é revelado nos documentos DE-A-3.829.847 e DE-A-4.036.995.

Entretanto, esses compostos têm baixa ação complexante e somente uma fraca substituição para os abrasivos convencionais na composição final.

Outros documentos revelando o uso de abrasivos biodegradáveis em composições detergentes incluem o EP-A-550.087, o qual revela um abrasivo de oxidissuccinato biodegradável em composições detergentes e o WO 97/23450, o qual revela um abrasivo de ácido monossuccínico cistéico biodegradável em composições detergentes. Os documentos JP2000063894 e JP2001003089 revelam um abrasivo de ácido glutamicodiacético em composições detergentes. O documento US 4132735 revela composições detergentes compreendendo abrasivos de polímero de acrilato biodegradáveis.

Outro abrasivo ambientalmente compatível que tem sido usado em formulações detergentes de lavar louças são sais do ácido cítrico. Esse tem a vantagem de que esses sais são biodegradáveis e ambientalmente compatíveis. Entretanto, o

desempenho do abrasivo dos sais de ácido cítrico é muito inferior àquele dos abrasivos baseados em fósforo. Adicionalmente, esse fraco desempenho é ainda mais comprometido com o aumento de temperatura: sais de ácido cítrico apresentam uma atividade especialmente fraca acima de 45°C.

De fato, os detergentes de lavar louças propostos até o momento, os quais usam agentes complexantes ambientalmente compatíveis, têm a desvantagem de que eles somente são eficazes num pH relativamente alto. Para fornecer esse alto pH, agentes ajustadores de pH geralmente precisam ser adicionados à composição. Esses agentes ajustadores de pH podem agir como um sistema de tamponamento adicional, porém causam problemas secundários de formação de filme e de manchas em louças. Ciclos de lavagem repetidos também podem levar à corrosão do vidro e da máquina, e à formação de depósitos de óxido de cálcio, mesmo em louças.

É um objeto da invenção impedir/mitigar as questões resumidas acima e/ou oferecer composições detergentes com benefícios de uso e/ou ambientais.

De acordo com a presente invenção, é fornecida uma composição detergente de lavar louças compreendendo um forte abrasivo biodegradável.

Modalidades preferidas da invenção produzem líquidos de lavagem de pH neutros. Para os propósitos desse relatório descritivo, pH neutro é definido como pH de 5 até pH 8, mais preferivelmente de pH 5,5 até pH 7,8 e, mais preferivelmente, de pH 6 até pH 7,7, especialmente pH de 7 até 7,6; quando dissolvido em 1:100 (peso:peso, composição:água) em água deionizada a 20°C, medido usando um peagâmetro convencional.

Outras modalidades da invenção produzem líquidos de lavagem alcalinos. Para os propósitos desse relatório descritivo, alcalino é definido como pH maior do que 8. Uma faixa de pH preferida é pH de 8,5 até pH 11; quando dissolvido em 1:100 (peso:peso, composição:água) em água deionizada a 20°C, medido usando um peagâmetro convencional.

Surpreendentemente, foi descoberto que as composições de acordo com a invenção têm excelentes propriedades. Particularmente, os detergentes foram descobertos como removedores eficazes de resíduos de alimentos em combinação com a capacidade de impedir ou mesmo de remover o acúmulo de precipitados formados por íons Ca- e Mg-; tal como óxido de cálcio.

Além disso, as composições da invenção foram descobertas como sendo particularmente boas na prevenção de

depósito de escamas e/ou nas propriedades de enxágüe.

Além disso, certas composições da invenção foram descobertas como tendo uma vantagem em relação às composições comparativas que não são da invenção, em termos  
5 de sua capacidade de ser formada sob pressão em corpos sólidos tais como tabletes.

Preferivelmente, a composição tem um conteúdo de sólidos maior do que 25%, preferivelmente maior do que 50%.

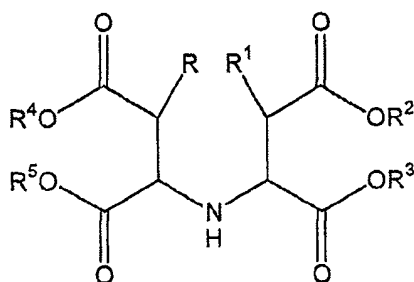
A composição pode, por exemplo, estar na forma de um  
10 tablete, bastão, bola ou pastilha em forma de losango. A composição pode ser uma forma particulada, solta ou comprimida até a forma ou pode ser formada por modelagem por injeção ou por fundição ou por extrusão. A composição pode ser envolvida numa embalagem solúvel em água, por  
15 exemplo, de PVOH ou de um material celulósico. A composição pode ser um gel.

Preferivelmente, o abrasivo biodegradável forte está presente na composição numa quantidade de pelo menos 0,1% em peso, preferivelmente de pelo menos 0,5% em peso, mais  
20 preferivelmente de pelo menos 1% em peso, e mais preferivelmente de pelo menos 4% em peso.

Preferivelmente, o abrasivo biodegradável forte está presente na composição numa quantidade de até 65% em peso, preferivelmente de até 50% em peso, mais preferivelmente de

até 30% em peso, e mais preferivelmente de até 15% em peso.

Mais preferivelmente, o abrasivo biodegradável forte é um composto à base de aminoácidos ou um composto à base de succinato. Exemplos preferidos de compostos à base de aminoácidos incluem MGDA (ácido metil-glicino-diacético, e seus sais) e ácido glutâmico-N,N-diacético. Compostos de succinato preferidos são descritos no documento US-A-5,977,053 e têm a fórmula



na qual:

- R, R<sup>1</sup>, independentemente um do outro, denotam H ou OH;
- R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, independentemente um do outro, denotam um cátion, hidrogênio, íons de metal alcalino e íons de amônio, íons de amônio com a fórmula geral R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>N<sup>+</sup>; e
- R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, independentemente um do outro, denotam hidrogênio, radicais alquila com 1 a 12 átomos de C ou radicais alquila hidroxil-substituídos com 2 a 3 átomos de C. Um exemplo preferido é iminosuccinato tetrassódico.

Composições da invenção contendo MGDA foram descobertas como sendo particularmente bem adequadas para

serem formadas por pressão em corpos sólidos, tais como tabletes.

Preferivelmente, um segundo abrasivo (ou co-abrasivo) está presente na composição. Abrasivos secundários  
5 preferidos incluem homopolímeros e copolímeros de ácidos policarboxílicos e de seus sais parcialmente ou completamente neutralizados, ácidos policarboxílicos monoméricos e ácidos hidrocarboxílicos e seus sais, fosfatos e fosfonatos, e misturas de tais substâncias. Sais  
10 preferidos dos compostos anteriormente mencionados são os sais de amônio e/ou de metal alcalino, isto é, os sais de lítio, sódio e potássio e sais particularmente preferidos são os sais de sódio.

Abrasivos secundários os quais são orgânicos são  
15 preferidos.

Ácidos policarboxílicos adequados são os ácidos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos e carboxílicos aromáticos, em cujo caso eles contêm pelo menos dois grupos carboxílicos os quais são, em cada caso, separados um do  
20 outro, preferivelmente, por não mais do que dois átomos de carbono.

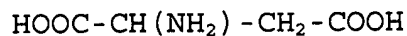
Policarboxilatos, os quais compreendem dois grupos carboxílicos incluem, por exemplo, sais solúveis em água do ácido succínico, ácido malônico, ácido

(etilenodióxi)diacético, ácido maléico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrônico e ácido fumárico. Policarboxilatos os quais contêm três grupos carboxila incluem, por exemplo, citrato solúvel em água.

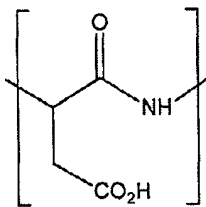
5 Correspondentemente, um ácido hidroxicarboxílico adequado é, por exemplo, ácido cítrico.

Outro abrasivo secundário específico para detergentes para lavar louças, o qual pode ser mencionado, é um polímero, derivado do ácido aspártico

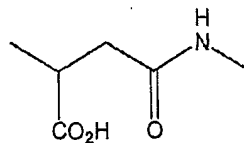
10



contendo unidades monoméricas de fórmula:



e



Outro ácido policarboxílico adequado é o homopolímero do ácido acrílico.

15

Outros abrasivos adequados são revelados no documento WO 95/01416, para os conteúdos do qual é feita referência expressa por meio deste.

Preferência particular é dada para um sistema abrasivo do sal de um ácido hidroxicarboxílico ou da mistura de um  
20 ácido hidrocarboxílico e do sal de um ácido hidrocarboxílico. Tanto o ácido hidroxicarboxílico quanto o

sal do ácido hidroxicarboxílico poderiam ser substituídos completamente ou parcialmente por tripolifosfato.

Entretanto, embora abrasivos secundários contendo fósforo possam estar presentes nessa invenção, compostos preferidos não têm composto(s) contendo fósforo.

O sistema abrasivo preferivelmente consiste de um ácido hidroxipolicarboxílico contendo grupos 2,4-carboxil (ou sais inorgânicos de ácido), o qual pode ser misturado com seu sal para ajustar o pH. Ácido cítrico ou uma mistura de citrato de sódio com ácido cítrico é preferivelmente usado. Para o ajuste do pH, o qual pode ser requerido para fornecer uma composição na faixa definida nessa invenção, misturas com uma proporção maior de ácido cítrico, por exemplo, são adequadas, dependendo dos outros constituintes da mistura.

Polímeros sulfonados são adequados para uso na presente invenção. Exemplos preferidos incluem copolímeros de  $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CR}^2\text{R}^3-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8\text{R}^4-\text{SO}_3\text{X}$ , em que  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  são independentemente alquila de 1 a 6 carbonos ou hidrogênio, e X é hidrogênio ou álcali com quaisquer outras unidades monoméricas adequadas incluindo ácido acrílico, fumárico, maléico, itacônico, aconítico, mesacônico, citracônico e metilenomalônico modificado ou seus sais, anidrido maléico, acrilamida, alquilenol, éter vinilmetílico, estireno e

quaisquer misturas deles. Outros monômeros sulfonados adequados para incorporação em (co)polímeros sulfonados são o ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanossulfônico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanossulfônico, ácido alissulfônico, ácido metalissulfônico, ácido 2-hidróxi-3-(2-propenilóxi)propanossulfônico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido vinilsulfônico, acrilato de 3-sulfopropila, metacrilato de 3-sulfopropila, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilato e sais solúveis em água dos mesmos.

Polímeros sulfonados adequados também são descritos nos documentos US 5308532 e WO 2005/090541.

Quando um polímero sulfonado está presente, ele está preferivelmente presente na composição numa quantidade de pelo menos 0,1% em peso, preferivelmente pelo menos 0,5% em peso, mais preferivelmente pelo menos 1% em peso, e mais preferivelmente pelo menos 3% em peso.

Quando um polímero sulfonado está presente, ele está preferivelmente presente na composição numa quantidade de até 40% em peso, preferivelmente até 25% em peso, mais preferivelmente até 15% em peso, e mais preferivelmente até 10% em peso.

Polímeros sulfonados são usados em aplicações

detergentes como polímeros para dispersar compostos de fosfato de Ca e impedir a sua deposição. Para a nossa surpresa, nós os descobrimos para fornecer juntamente benefícios de limpeza mesmo com composições livres de fósforo preferidas da presente invenção.

Um alvejante pode estar presente numa composição da invenção.

Quando um alvejante está presente, ele está preferivelmente presente na composição numa quantidade de pelo menos 1% em peso, mais preferivelmente pelo menos 2% em peso, mais preferivelmente pelo menos 4% em peso.

Quando um alvejante está presente, ele está preferivelmente presente na composição numa quantidade de até 30% em peso, mais preferivelmente até 20% em peso, e mais preferivelmente até 15% em peso.

Mais preferivelmente, um alvejante é selecionado dentre peridratos inorgânicos ou perácidos orgânicos e seus sais.

Exemplos de peridratos inorgânicos são persulfatos, tal como peroximonopersulfato (KMPS). Perboratos ou percarbonatos não são excluídos, porém são menos favorecidos. Os peridratos inorgânicos são normalmente sais de metais alcalinos, tais como sais de lítio, sódio ou potássio, particularmente sais de sódio. Os peridratos

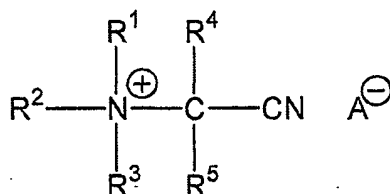
inorgânicos podem estar presentes no detergente como sólidos cristalinos sem proteção adicional. Para certos peridratos é, entretanto, vantajoso usá-los como composições granulares fornecidas com um revestimento o qual confere aos produtos granulares uma vida de prateleira mais longa.

Um percarbonato pode estar presente, porém é menos preferido. Quando um está presente, o percarbonato preferido é o percarbonato de sódio de fórmula  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ . Um percarbonato, quando presente, é preferivelmente usado numa forma revestida, para aumentar a sua estabilidade.

Perácidos orgânicos incluem todos os perácidos orgânicos tradicionalmente usados como alvejantes incluindo, por exemplo, ácido perbenzóico e ácidos peroxicarboxílicos, tais como ácido mono- ou diperoxiftálico, ácido 2-octildiperoxissuccínico, ácido diperoxidodecanodicarboxílico, ácido diperoxiazeláico e ácido imidoperoxicarboxílico e, opcionalmente, seus sais. É especialmente preferido o ácido ftalimidoperoxanóico (PAP).

O detergente para lavar louças de acordo com a invenção e contendo um alvejante pode também compreender um ou mais ativadores alvejantes. Esses são preferivelmente usados em detergentes para ciclos de lavagem de louças em

temperaturas na faixa abaixo de 60°C para alcançar uma ação alvejante adequada. Exemplos particularmente adequados são os compostos N- e O-acílicos, tais como aminas aciladas, glicolurilas aciladas ou compostos de açúcar acilados. É dada preferência à pentacetilglicose (PAG) e ao tetracetilglicoluril (TAGU). São também favorecidos os compostos de nitrila de amônio de fórmula 1 abaixo:



no qual R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> são os mesmos ou diferentes e podem ser grupos alquila C1-24, alquenila C2-24 ou alquila C2-4-C1-4 lineares ou ramificados, ou benzila substituídos ou não-substituídos; ou em que R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> juntamente com o átomo de nitrogênio formam uma estrutura de anel. Outros ativadores alvejantes adequados são, entretanto, complexos metálicos cataliticamente ativos e, preferivelmente, complexos de metais de transição. Outros ativadores de alvejante adequados são revelados no documento WO 95/01416 (várias classes químicas) e no documento EP-A-1 209 221 (cetonas de açúcar cíclicas).

20 Geralmente, a composição detergente compreende outros componentes detergentes para lavar louças convencionais.

Por exemplo, a composição pode conter agentes ativos de superfície tais como agentes ativos de superfície aniônicos, não-iônicos, catiônicos, anfotéricos ou zwitteriônicos ou suas misturas. Muitos dos tais tensoativos são descritos na "Encyclopedia of Chemical Technology", Kirk Othmer, 3ª Ed, Vol. 22, págs. 360-379, "Surfactants and Detergent Systems", incorporado aqui como referência. Em geral, tensoativos estáveis a alvejantes são preferidos.

Uma classe possível de tensoativos não-iônicos são os tensoativos não-iônicos etoxilados preparados pela reação de um monoidroxialcanol ou alquilfenol com 6 a 20 átomos de carbono com preferivelmente pelo menos 12 mols particularmente preferido pelo menos 16 mols, e ainda mais preferido pelo menos 20 mols de óxido de etileno por mol de álcool ou alquilfenol.

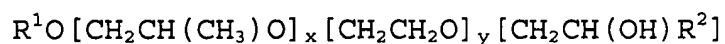
Tensoativos não-iônicos particularmente preferidos são os não-iônicos de um álcool graxo de cadeia linear com 16 a 20 átomos de carbono e pelo menos 12 mols particularmente preferidos pelo menos 16 e, ainda mais preferido, pelo menos 20 mols de óxido de etileno por mol de álcool.

De acordo com uma modalidade preferida da invenção, os tensoativos não-iônicos adicionalmente compreendem unidades de óxido de propileno na molécula. Preferivelmente, essas

unidades de OP constituem até 25% em peso, preferivelmente até 20% em peso e, ainda mais preferivelmente, até 15% em peso do peso molecular total do tensoativo não-iônico. Tensoativos particularmente preferidos são alquilfenóis ou monoidroxialcanóis etoxilados, os quais adicionalmente compreendem unidades de copolímero em bloco de polioxietileno-polioxipropileno. A porção álcool ou alquilfenol de tais tensoativos constitui mais do que 30%, preferivelmente mais do que 50%, mais preferivelmente mais do que 70% em peso do peso molecular total do tensoativo não-iônico.

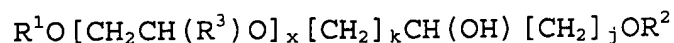
Outra classe de tensoativos não-iônicos adequada inclui copolímeros em bloco reverso de polioxietileno e polioxipropileno e copolímeros em bloco de polioxietileno e polioxipropileno iniciados com trimetilolpropano.

Outra classe preferida de tensoativo não-iônico pode ser descrita pela fórmula:



onde  $R^1$  representa um grupo hidrocarboneto alifático de cadeia linear ou ramificada com 4 a 18 átomos de carbono ou suas misturas,  $R^2$  representa um resto de hidrocarboneto alifático de cadeia linear ou ramificada com 2 a 26 átomos de carbono ou suas misturas,  $x$  é um valor entre 0,5 e 1,5 e  $y$  é um valor de pelo menos 15.

Outro grupo de tensoativos não-iônicos preferidos são os não-iônicos polioxialquilados de extremidade coberta de fórmula:

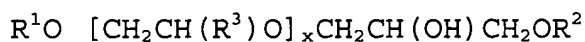


5 onde  $R^1$  e  $R^2$  representam grupos de hidrocarboneto de cadeia linear ou ramificada, saturada ou insaturada, alifáticos ou aromáticos com 1 a 30 átomos de carbono,  $R^3$  representa um átomo de hidrogênio ou um grupo metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, 2-butil ou 2-metil-2-butil,  $x$  é um  
 10 valor entre 1 e 30 e  $k$  e  $j$  são valores entre 1 e 12, preferivelmente entre 1 e 5. Quando o valor de  $x$  é  $> 2$ , cada  $R^3$  na fórmula acima pode ser diferente.  $R^1$  e  $R^2$  são preferivelmente grupos de hidrocarboneto de cadeia linear ou ramificada, saturada ou insaturada, alifática ou  
 15 aromática, com 6 a 22 átomos de carbono, onde grupos com 8 a 18 átomos de carbono são particularmente preferidos. Para o grupo  $R^3$  H, metil ou etil são particularmente preferidos. Valores particularmente preferidos para  $x$  são compreendidos entre 1 e 20, preferivelmente entre 6 e 15.

20 Conforme descrito acima, no caso em que  $x > 2$ , cada  $R^3$  na fórmula pode ser diferente. Por exemplo, quando  $x=3$ , o grupo  $R^3$  poderia ser escolhido para construir unidades de óxido de etileno ( $R^3=H$ ) ou de óxido de propileno ( $R^3=metil$ ) as quais podem ser usadas em cada ordem individual, por

exemplo, (OP) (OE) (OE), (OE) (OP) (OE), (OE) (OE) (OP),  
 (OE) (OE) (OE), (OP) (OE) (OP), (OP) (OP) (OE) e (OP) (OP)  
 (OP). O valor 3 para x é somente um exemplo e valores  
 maiores podem ser escolhidos, por meio dos quais um número  
 5 maior de variações de unidades (OE) ou (OP) poderia  
 aparecer.

Alcoóis polioxialquilados de extremidade coberta  
 particularmente preferidos da fórmula acima são aqueles  
 onde  $k=1$  e  $j=1$ , originando moléculas de fórmula  
 10 simplificada:



O uso de misturas de diferentes tensoativos não-  
 iônicos é adequado no contexto da presente invenção para  
 misturas exemplificativas de alcoóis alcoxilados e de um  
 15 grupo hidróxi contendo alcoóis alcoxilados.

Outros tensoativos adequados são revelados no  
 documento WO 95/01416, para os conteúdos dos quais é feita  
 referência expressa por meio deste.

O detergente para lavar louças de acordo com a  
 20 invenção pode também compreender um ou mais agentes de  
 controle de espuma. Agentes de controle de espuma adequados  
 para esse propósito são todos aqueles usados nesse campo,  
 tais como, por exemplo, silicones e óleo de parafina.

Os agentes de controle de espuma estão preferivelmente

presentes no detergente de lavar louças de acordo com a invenção em quantidades menores do que 5% em peso do peso total do detergente.

O detergente de lavar louças de acordo com a invenção  
5 pode também compreender uma fonte de acidez ou uma fonte de alcalinidade, para obter o pH desejado, na dissolução. Uma fonte de acidez pode ser adequadamente qualquer um dos componentes mencionados acima, os quais são ácidos; por exemplo, ácidos policarboxílicos. Uma fonte de alcalinidade  
10 pode ser adequadamente qualquer um dos componentes mencionados acima, os quais são básicos; por exemplo, qualquer sal de uma base forte e um ácido fraco. Entretanto, ácidos ou bases adicionais podem estar presentes. No caso de composições alcalinas, silicatos  
15 podem ser aditivos adequados. Silicatos preferidos são silicatos de sódio, tais como dissilicato de sódio, metassilicato de sódio e filossilicatos cristalinos.

O detergente para lavar louças de acordo com a invenção pode também compreender um inibidor de corrosão de  
20 prata/cobre. Esse termo engloba agentes os quais são tencionados para impedir ou reduzir manchas em metais não-ferrosos, particularmente de prata e cobre. Inibidores de corrosão de prata/cobre preferidos são benzotriazol ou bis-benzotriazol e seus derivados substituídos.

Outros agentes adequados são substâncias redox-ativas orgânicas e/ou inorgânicas e óleo de parafina.

Derivados do benzotriazol são aqueles compostos nos quais os sítios de substituição disponíveis no anel aromático são parcialmente ou completamente substituídos. Substituintes adequados são grupos alquila  $C_{1-20}$  de cadeia linear ou ramificada e hidroxil, tio, fenil ou halogênio tais como flúor, cloro, bromo e iodo. Um benzotriazol substituído preferido é o toliltriazol.

10 Bis-benzotriazóis adequados são aqueles nos quais os grupos benzotriazol são cada um ligados na posição 6 por um grupo X, onde X pode ser uma ligação, um grupo alquilenos de cadeia linear o qual é opcionalmente substituído por um ou mais grupos alquil  $C_{1-4}$  e preferivelmente tem de 1 a 6 15 átomos de carbono, um radical cicloalquil com pelo menos 5 átomos de carbono, um grupo carbonil, um grupo sulfuril, um átomo de oxigênio ou um átomo de enxofre. Os anéis aromáticos dos bis-benzotriazóis podem ser substituídos conforme definido acima para o benzotriazol.

20 Substâncias redox-ativas orgânicas adequadas são, por exemplo, ácido ascórbico, indol, metionina, uma N-mono-(alquil  $C_1-C_4$ )glicina, uma N,N-di-(alquil  $C_1-C_4$ )glicina, 2-fenilglicina ou um composto acoplador e/ou desenvolvedor escolhido do grupo consistindo de diaminopiridinas,

aminoidroxipiridinas, diidroxipiridinas, hidrazonas  
heterocíclicas, aminoidroxipirimidinas,  
diidroxipirimidinas, tetraminopirimidinas,  
triaminoidroxipirimidinas, diaminoidroxipirimidinas,  
5 diidroxinaftalenos, naftóis, pirazolonas,  
hidroxiquinolinas, aminoquinolinas, de aminas aromáticas  
primárias as quais, na posição orto-, meta- ou para-, têm  
outro grupo hidroxil ou amino o qual é livre ou substituído  
por grupos alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hidroxialquil C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> e de di- ou  
10 triidroxibenzenos.

Substâncias redox-ativas inorgânicas adequadas são,  
por exemplo, sais de metais e/ou complexos metálicos  
escolhidos do grupo consistindo de sais e/ou complexos de  
manganês, titânio, zircônio, háfnio, vanádio, cobalto e  
15 cério, os metais estando em um dos estados de oxidação II,  
III, IV, V ou VI.

Sais de metais e/ou complexos metálicos  
particularmente adequados são escolhidos do grupo  
consistindo de MnSO<sub>4</sub>, citrato de Mn(II), estearato de  
20 Mn(II), acetilacetonato de Mn(II), [1-hidroxietano-1,1-  
difosfonato] de Mn(II), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, VO<sub>2</sub>, TiOSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>,  
K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, CoSO<sub>4</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Substâncias redox ativas orgânicas e inorgânicas, as  
quais são adequadas como inibidores de corrosão de

prata/cobre, também são mencionadas nos documentos WO 94/26860 e WO 94/26859, para os conteúdos dos quais é feita referência por meio deste.

Óleos de parafina adequados são predominantemente  
5 hidrocarbonetos alifáticos predominantemente ramificados com uma quantidade de átomos de carbono na faixa de 20 até 50. É dada preferência ao óleo de parafina escolhido das espécies  $C_{25-45}$  de cadeia predominantemente ramificada com uma proporção de hidrocarbonetos cíclicos para não-cíclicos  
10 de 1:10 até 2:1, preferivelmente de 1:5 até 1:1.

Se um inibidor de corrosão prata/cobre estiver presente no detergente para lavar louças de acordo com a invenção, ele está preferivelmente presente numa quantidade de 0,01 até 5% em peso, particularmente preferivelmente  
15 numa quantidade de 0,1 até 2% em peso do peso total.

Outros aditivos habituais são, por exemplo, corantes e perfumes e, opcionalmente no caso de produtos líquidos, conservantes, exemplos adequados dos quais são compostos à base de isotiazolinona.

20 A composição preferivelmente compreende uma ou mais enzimas, preferivelmente selecionadas das enzimas protease, lipase, amilase, celulase e peroxidase. Tais enzimas são comercialmente disponíveis e são vendidas, por exemplo, sob as marcas registradas Esperase, Alcalase e Savinase pela

Nova Industries A/S e Maxtase pela International Biosynthetics, Inc. Desejavelmente a(s) enzima(s) está/estão presente(s) na composição numa quantidade de 0,01 até 3% em peso, especialmente de 0,01 até 2% em peso  
5 (enzima(s) ativa(s) presente(s)).

A composição é descrita com referência aos seguintes exemplos não-limitativos.

### Exemplos

#### Capacidade de dispersão de agentes complexantes

- 10 Método: Determinação da capacidade de dispersão de carbonato de cálcio
1. Dissolver 1 g de produto (=abrasivo) em 100 mL de água deionizada.
  2. Neutralizar, caso necessário, com NaOH 1 M.
  - 15 3. Adicionar 10 mL de uma solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 10%.
  4. Ajustar o pH até 10 com NaOH ou HCl conforme requerido.
  5. Manter o pH e a temperatura constantes durante a titulação.
  6. Titular com solução de acetato de cálcio 0,25 M até a  
20 solução ficar turva.

Esse método está de acordo com o artigo científico de F. Richter e E. W. Winkler, publicado em Tenside Detergent, 1987, 4, págs. 213-216.

Abrasivo	Capacidade de dispersão de CaCO <sub>3</sub> em mg/g de abrasivo a 25°C		Capacidade de tamponamento
STPP (marca de referência)	252	240	SIM
MGDA	344	259	NÃO
Dissolvine	250	234	NÃO
IDS	227	130	NÃO
Citrato trissódico	158	31	NÃO

MGDA: (ácido metilglicino-N,N-diacético), sal de sódio, Trilon M™ da BASF.

Dissolvine™: (ácido N,N-diacético-glutâmico), sal de sódio, da Akzo Nobel.

5 IDS: Iminodissuccinato, sal de sódio, Baypure CX 100™ da Lanxess.

Todos os valores de dispersão foram medidos em pH 10.

Pode ser observado a partir dos resultados que o MGDA e o Dissolvine são tão bons quanto ou melhores do que o  
 10 fosfato, levando-se em consideração a capacidade de dispersão em temperatura ambiente e a 50°C (temperatura do

ciclo de lavagem de louças).

IDS é um pouco menos eficaz em pH 10.

Citrato não pode de modo algum compensar o STPP porque ele não pode dispersar carbonato de cálcio a 50°C.

5 De um modo geral, essa medida fornece uma indicação de que o citrato sozinho não pode substituir o STPP, porém ele pode agir como um material de base para uma formulação detergente de lavar louças.

10 O citrato precisa ser combinado com um material que apresente um comportamento menos sensível à temperatura tal como Dissolvine, MGDA ou IDS.

A capacidade de tamponamento deficiente pode ser compensada pela formulação de uma base de citrato e de sua forma ácida.

#### 15 Exemplos de formulações

Uma formulação base (pó) foi preparada conforme abaixo.

Componente	% em peso
Abrasivo biodegradável forte	5,0
Citrato de sódio	69,8
Ácido cítrico	2,0
Alvejante PAP	7,0
Amilase* <sup>1</sup>	0,4

Protease* <sup>2</sup>	1,1
Polímero sulfonado* <sup>3</sup>	5,0
PEG 6000	2,0
PEG 1500	7,0
Tensoativo* <sup>4</sup>	0,5
BTA	0,1
Perfume	0,1

\*<sup>1</sup> Duramyl™.

\*<sup>2</sup> Properase™.

\*<sup>3</sup> Copolímero de ácido poliacrílico sulfonado Acusol 587™. Acusol 588™ ou Alcoguard 4080™ podem ser substituídos.

5 \*<sup>4</sup> Álcool graxo C16-18 3OE-3OP.

Para a formulação 1, o abrasivo foi MGDA, fornecido como Trilon M™ pela BASF.

Para a formulação 2, o abrasivo foi (ácido N,N-diacético-glutâmico), fornecido como Dissolvine™ pela Akzo  
10 Nobel.

Para a formulação 3, o abrasivo foi iminodissuccinato, fornecido como Baypure CX 100™ pela Lanxess.

A formulação 4 somente tinha citrato de sódio 75% como abrasivo.

15 Todas as formulações tinham um pH de 7,5. Quantidades menores de ácido cítrico foram adicionadas ou subtraídas do valor de 2% em peso para alcançar o valor do pH.

Exemplos de aplicação

A capacidade de abrasão (e outras capacidades de limpeza) foram testadas numa máquina de lavar louças Miele 651 usando um ciclo normal a 50°C, de acordo com o método 5 IKW. Em cada caso, 20 g do pó foram adicionados à câmara de dosagem da lava-louças. A dureza da água era de 21°gH. Os resultados (dados na Tabela 1) são expressos numa escala de 1 a 10 (1 sendo pior e 10 sendo melhor).

Tabela 1

Mancha	Formulação	Formulação	Formulação	Formulação
	1	2	3	4
Alvejável (chá)	7,5	7,6	7,0	5,9
Amido (seco em flocos de aveia)	8,0	7,8	7,5	7,5
Amido - seco em mistura de amido	9,3	9,6	9,8	9,4

Proteína - seca em carne picada	6,7	6,5	5,7	6,7
Queimado (leite)	5,9	6,1	5,9	5,8
	Média 7,4	Média 7,5	Média 7,1	Média 7,0

Esses resultados mostram que os abrasivos biodegradáveis fortes fornecem excelentes resultados de limpeza mesmo em pH 7,5.

Para melhorar o desempenho do alvejante e da protease,  
5 a concentração daqueles componentes pode ser aumentada.

Em detalhes, nós encontramos resultados muito melhores nas manchas de chá com as formulações da invenção em comparação com a formulação conhecida, a formulação 4. Isso é provavelmente devido às melhores propriedades de  
10 dispersão de  $\text{CaCO}_3$  de abrasivos orgânicos fortes em comparação com a formulação de citrato pura 4. Em outros testes, os resultados foram de um modo geral bons, para todas as quatro formulações.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição detergente para lavar louças compreendendo um abrasivo biodegradável forte e pelo menos um polímero sulfonado **caracterizada pelo fato de que a dita composição**  
5 **é adaptada, em uso, para produzir um líquido de lavagem de**  
pH neutro.

2. Composição detergente para lavar louças fornecida sem composto(s) contendo fósforo **caracterizada pelo fato de que**  
a dita composição compreende um abrasivo biodegradável  
10 forte e um polímero sulfonado.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada pelo fato de que o polímero sulfonado é um**  
polímero ou copolímero o qual inclui, como uma ou a unidade  
monomérica, um composto de fórmula:



em que  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  são independentemente alquil de 1 a 6 carbonos ou hidrogênio, e X é hidrogênio ou álcali.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo fato de que o polímero sulfonado inclui,**  
20 **como uma ou a unidade monomérica, ácido 2-acrilamido-2-**  
metil-1-propanossulfônico.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada pelo fato de que o polímero sulfonado está**  
presente numa quantidade de 0,5% em peso até 40% em peso.

6. Composição, de acordo com qualquer reivindicação precedente, **caracterizada pelo** fato de que a composição produz um meio de lavagem líquido de pH neutro.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das  
5 reivindicações de 1 a 5, **caracterizada pelo** fato de que a composição produz um meio de lavagem líquido alcalino.

8. Composição, de acordo com qualquer reivindicação precedente, **caracterizada pelo** fato de que o abrasivo biodegradável forte está presente na composição numa  
10 quantidade de 0,1% em peso até 65% em peso.

9. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada pelo** fato de que o abrasivo biodegradável forte é um composto à base de aminoácido ou um composto à base de ácido succínico.

15 10. Composição, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada pelo** fato de que o composto à base de aminoácido é selecionado dentre ácido metil-glicino-diacético e seus sais e ácido glutâmico-N,N-diacético e seus sais.

20 11. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizada pelo** fato de que a composição compreende um abrasivo secundário selecionado dentre homopolímeros e copolímeros de ácidos policarboxílicos e seus sais parcialmente ou completamente

neutralizados, ácidos policarboxílicos monoméricos e ácidos hidroxicarboxílicos e seus sais, e dentre fosfatos e fosfonatos; incluindo misturas de quaisquer tais substâncias.

5 12. Composição, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizada pelo** fato de que o abrasivo secundário é orgânico.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizada pelo** fato de que a dita composição compreende  
10 ácido poliidroxicarboxílico contendo de 2 a 4 grupos carboxila ou um sal do mesmo; preferivelmente sem abrasivo secundário inorgânico.

14. Composição, de acordo com qualquer reivindicação precedente, **caracterizada pelo** fato de compreender de 1% em  
15 peso até 30% em peso de um alvejante selecionado de um peroximonopersulfato e de um perácido orgânico ou sal derivado do mesmo.

15. Composição, de acordo com qualquer reivindicação precedente, **caracterizada pelo** fato de compreender de 0,01  
20 até 3% em peso de uma ou mais enzimas, preferivelmente selecionadas dentre as enzimas protease, lipase, amilase, celulase e peroxidase.

16. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 3, **caracterizada pelo** fato de que a dita composição é

fornecida sem composto(s) contendo fósforo.

17. Composição detergente para lavar louças compreendendo um abrasivo biodegradável forte e um alvejante **caracterizada pelo fato de que o alvejante é selecionado**  
5 dentre pelo menos um de: um peridrato inorgânico, um perácido orgânico e/ou sais dos mesmos.

18. Composição, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizada pelo fato de que o alvejante é um persulfato.**

19. Composição, de acordo com a reivindicação 17 ou 18,  
10 **caracterizada pelo fato de que a dita composição compreende de 1% em peso a 30% em peso de um alvejante.**

20. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 17 a 19, **caracterizada pelo fato de que a dita composição ainda compreende um polímero sulfonado.**

15 21. Composição detergente para lavar louças **caracterizada pelo fato de compreender um abrasivo biodegradável forte.**

22. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 17, **caracterizada pelo fato de que a dita composição é fornecida sem composto(s) contendo fósforo.**

PI 0618040-0

Resumo da Patente de Invenção para: "COMPOSIÇÃO  
DETERGENTE".

Composição detergente para lavar louças,  
preferivelmente de pH neutro, e compreendendo um abrasivo  
5 biodegradável forte e opcionalmente um alvejante, e  
opcionalmente um polímero sulfonado.