

C11D 1/83 (2006.01) **C11D 1/831** (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01) **C11D 1/722** (2006.01)
C11D 1/74 (2006.01) **C11D 3/02** (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01) **C11D 3/18** (2006.01)
C11D 1/04 (2006.01) **C11D 3/33** (2006.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2003.01.17**

(30) Prioridade(s): **2002.01.28 US 59286**

(43) Data de publicação do pedido: **2004.10.27**

(45) Data e BPI da concessão: **2007.06.13**
086/2007

(73) Titular(es):

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
300 PARK AVENUE N.Y. 10022

US

(72) Inventor(es):

BAUDOUIN MERTENS
JULIEN DRAPIER

BE

BE

(74) Mandatário:

ANA TERESA NETTO VAZ DE ALMEIDA PULIDO DE
CARVALHO
AVENIDA DA LIBERDADE, Nº 224, EDIFÍCIO EUROLEX 1250-
148 LISBOA

PT

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÃO LÍQUIDA DE LIMPEZA CONTENDO UM AGENTE QUELANTE**
BIODEGRADÁVEL EFICAZ

(57) Resumo:

DESCRIÇÃO

**COMPOSIÇÃO LÍQUIDA DE LIMPEZA CONTENDO UM AGENTE QUELANTE
BIODEGRADÁVEL EFICAZ**

Âmbito da invenção

A presente invenção refere-se a uma composição líquida de limpeza contendo compostos anfifílicos de cadeia curta e um sistema conservante melhorado.

Antecedentes da invenção

Esta invenção está relacionada com uma composição líquida de limpeza multiuso ou uma composição sob a forma de microemulsão aperfeiçoada, contendo um agente quelante biodegradável eficaz e possuindo excelentes propriedades de colapso da espuma e excelentes propriedades de remoção de gordura, que foi particularmente concebida para a limpeza de superfícies rígidas e é eficaz na remoção de sujidade gordurosa e/ou sujidade do banho e em deixar as superfícies que não foram enxaguadas com uma aparência brilhante.

Em anos recentes, os detergentes líquidos multiuso tornaram-se amplamente aceites para limpar superfícies rígidas - por exemplo, madeira e painéis pintados, paredes com azulejos, bacias de lavagem, banheiras, chãos de linóleo ou de lajes, papel de parede lavavel, etc. Estes líquidos multiuso compreendem misturas aquosas, límpidas e opacas, de detergentes orgânicos sintéticos solúveis em água e de sais adjuvantes da detergência solúveis em água. De forma a atingir uma eficiência de limpeza comparável a das composições de limpeza multiuso granulares ou em pó, favoreceu-se a utilização, nos líquidos multiuso da técnica anterior, de sais adjuvantes da detergência de fosfatos inorgânicos solúveis em água. Por exemplo, composições

anteriores deste tipo contendo fosfatos estão descritas nas Patentes U.S. Nº 2,560,839; 3,234,138; 3,350,319 e na Patente Britânica N.º 1,223,739.

Em vista dos esforços dos ambientalistas para reduzir os níveis de fosfatos nas águas subterrâneas, têm surgido líquidos multiuso melhorados que contêm concentrações reduzidas de sais adjuvantes da detergência de fosfatos inorgânicos ou de sais adjuvantes da detergência que não contêm fosfatos. Um líquido auto-opacificado particularmente útil do último tipo está descrito na Patente U.S. N.º 4,244,840.

Contudo, estes detergentes líquidos multiuso da técnica anterior, que contêm sais adjuvantes da detergência ou outros compostos equivalentes, tendem a deixar filmes, manchas ou riscos em superfícies limpas que não foram enxaguadas, particularmente em superfícies brilhantes. Assim, estes líquidos exigem que se enxagúe muito bem as superfícies limpas, o que é uma tarefa demorada para o utilizador.

De forma a ultrapassar a desvantagem acima mencionada dos líquidos multiuso da técnica anterior, a Patente U.S. N.º 4,017,409 ensina que se deve utilizar uma mistura de sulfonato de parafina e uma concentração reduzida de um sal adjuvante da detergência de fosfato inorgânico. Contudo, estas composições não são totalmente aceitáveis de um ponto de vista ambiental, devido ao teor de fosfatos. Por outro lado, outra alternativa para a obtenção de composições líquidas multiuso isentas de fosfatos tem sido a utilização de uma quantidade maioritária de uma mistura de detergentes aniônicos e não iônicos, juntamente com quantidades menores do solvente éter glicólico e de uma amina orgânica, tal como

ilustrado na Patente U.S. N.º 3,935,130. Mais uma vez, esta abordagem não se tem revelado totalmente satisfatória, e os níveis elevados de detergentes orgânicos necessários para se conseguir a limpeza provocam a formação de espuma o que, pelo seu lado, conduz a necessidade de um enxaguamento profundo - algo considerado indesejável pelos consumidores de hoje.

Outra abordagem para formular composições detergentes líquidas multiuso ou para superfícies rígidas, nas quais a homogeneidade e a limpidez são considerações importantes, envolve a formação de microemulsões de óleo em água (o/a) contendo um ou mais compostos detergentes com actividade de superfície, um solvente imiscível com água (normalmente um solvente hidrocarboneto), água e um composto "co-tensioactivo" que confere estabilidade ao produto. Por definição, uma microemulsão o/a é uma dispersão coloidal, de formação espontânea, de partículas da fase "oleosa", as quais possuem um tamanho de partícula no intervalo compreendido entre 25 e 800 Å, numa fase aquosa contínua.

Tendo em vista o tamanho de partícula extremamente fino das partículas dispersas da fase oleosa, as microemulsões são límpidas, transparentes a luz e geralmente muito estáveis no que diz respeito a separação de fases.

As referências em patentes relacionadas com a utilização de solventes de remoção de gordura em microemulsões o/a incluem, por exemplo, os Pedidos de Patente Europeia EP 0137615 e EP 0137616 - Herbots et al.; o Pedido de Patente Europeia EP 0160762 - Johnston et al.; e a Patente U.S. n.º 4,561,991 - Herbots et al. Cada uma destas referências ensina também a utilizar pelo menos 5% em peso de solvente de remoção de gordura.

Do Pedido de Patente Britânica GB 2144763A, concedido a Herbots et al. e publicado em 13 de Março de 1985, também é sabido que os sais de magnésio aumentam a capacidade de remoção de gordura dos solventes orgânicos com esta finalidade, como sejam os terpenos, em composições detergentes líquidas sob a forma de microemulsões o/a. As composições desta invenção, descritas por Herbots et al., necessitam de pelo menos 5% da mistura de solvente de remoção de gordura e de sal de magnésio, de preferência pelo menos 5% de solvente (que poderá ser uma mistura de um solvente não polar e imiscível com água com um solvente ligeiramente polar e fracamente solúvel) e pelo menos 0,1% de sal de magnésio.

Contudo, como a quantidade de componentes fracamente solúveis e imiscíveis com água, que podem estar presentes numa microemulsão o/a contendo quantidades pequenas de ingredientes activos totais, sem prejudicar a estabilidade da microemulsão, é bastante limitada (por exemplo, até 18% em peso da fase aquosa), a presença de quantidades tão elevadas de solvente de remoção de gordura tende a reduzir a quantidade total de sujidade gordurosa ou oleosa que pode ser absorvida pela e para a microemulsão, sem causar separação de fases.

As seguintes patentes representativas da técnica anterior também estão relacionadas com composições detergentes líquidas de limpeza sob a forma de microemulsões o/a: Patentes U.S. n.ºs 4,472,291 - Rosario; 4,540,448 - Gauteer et al.; 3,723,330 - Sheflin.

Composições detergentes líquidas que incluem terpenos, como o d-limoneno, ou outros solventes de remoção de gordura, embora não sendo referidas como estando sob a forma de microemulsões

o/a, são o objecto das seguintes patentes representativas: Pedido de Patente Europeia 0080749; Fascículo de Patente Britânica 1,603,047; e Patentes U.S. 4,414,128 e 4,540,505. Por exemplo, a Patente U.S. n.º 4,414,128 descreve, de uma forma geral, uma composição detergente líquida e aquosa caracterizada por, em peso:

(a) entre 1% e 20% de um tensioactivo sintético aniónico, não iónico, anfotérico ou zwitteriónico, ou de uma sua mistura;

(b) entre 0,5% e 10% de um mono- ou sesquiterpeno, ou de uma sua mistura, numa razão em peso de (a):(b) compreendida no intervalo entre 5:1 e 1:3; e

(c) entre 0,5% e 10% de um solvente polar possuindo uma solubilidade em água, a 15°C, no intervalo compreendido entre 0,2% e 10%. Outros ingredientes que estão presentes nas formulações referidas nesta patente incluem entre 0,05% e 2% em peso de um sabão de metal alcalino, amónio ou alcanolamónio de um ácido gordo em ~~C₁₂-C₁₈~~; um agente sequestrante de cálcio numa quantidade compreendida entre 0,5% e 13% em peso; um solvente não aquoso, por exemplo, álcoois e éteres glicólicos, até 10% em peso; e hidrotropos, por exemplo, ureia, etanolaminas, sais de (alquil inferior)arilsulfonatos, até 10% em peso. Todas as formulações ilustradas nos Exemplos desta patente incluem quantidades relativamente grandes de sais adjuvantes da detergência, que são prejudiciais para o brilho da superfície.

Sumário da invenção

A presente invenção disponibiliza uma composição líquida de limpeza contendo um agente quelante biodegradável e possuindo

excelentes propriedades de colapso da espuma e excelentes propriedades de remoção de gordura, sob a forma de uma microemulsão, que é adequada para a limpeza de superfícies rígidas como sejam as superfícies plásticas, vítreas e metálicas com um acabamento brilhante, chãos manchados com óleo, motores de automóveis e outros motores. Mais particularmente, as composições de limpeza aperfeiçoadas, com excelentes propriedades de colapso da espuma e excelentes propriedades de remoção de gordura, exibem boas propriedades de remoção de sujidade gordurosa devido as propriedades melhoradas de tensão interfacial, quando são utilizadas na forma não diluída (pura) ou diluída, e deixam as superfícies que foram limpas brilhantes, sem necessidade de um enxaguamento ou de uma passagem de pano adicionais ou exigindo somente um mínimo destas acções. A última característica é evidenciada pela existência de poucos ou nenhuns resíduos visíveis nas superfícies que foram limpas e não enxaguadas, superando, assim, uma das desvantagens dos produtos da técnica anterior.

Surpreendentemente, estes resultados desejáveis são conseguidos mesmo na ausência de polifosfatos ou de outros sais orgânicos ou inorgânicos adjuvantes da detergência e também na completa, ou substancialmente completa, ausência de solvente de remoção de gordura.

A invenção utiliza adicionalmente um agente quelante biodegradável para fornecer uma composição estável, limitando, assim, a utilização de material não biodegradável que tem tendência a bioacumular-se no ambiente quando é eliminado através dos canos.

Em um aspecto, a invenção geralmente disponibiliza uma composição estável para a limpeza de superfícies, que é especialmente eficaz na remoção de sujidade oleosa e gordurosa. A composição é definida de acordo com a reivindicação 1.

O Pedido de Patente WO 03/05223, publicado após a data de apresentação deste pedido, descreve composições similares, mas que não incluem uma mistura dos compostos (I) e (II).

WO 00/29528 descreve composições semelhantes, mas que não incluem um agente quelante biodegradável e só incluem um conservante de forma opcional.

As composições da invenção incluem preferencialmente, numa base em peso:

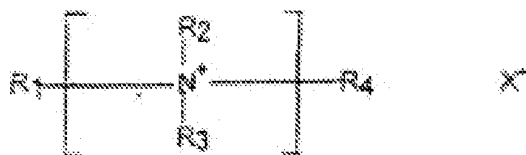
- (a) 0,1% a 8% de um tensioactivo aniónico sulfonato;
- (b) 0,5% a 15% de pelo menos um tensioactivo não iónico, que é um composto do tipo poliálcool etoxilado definido de acordo com a reivindicação 1;
- (c) 0,5% a 8% de um composto anfifílico de cadeia curta;
- (d) 0,25% a 8% de sulfato de magnésio heptahidratado;
- (e) 0,05% a 2% de um ácido gordo;
- (f) 0 a 5,0%, mais preferencialmente 0,01% a 5% de um perfume, um óleo essencial ou um hidrocarboneto insolúvel em água possuindo 6 a 18 átomos de carbono;
- (g) 0,001% a 1%, mais preferencialmente 0,001% a 0,8% de pelo menos um conservante seleccionado entre o grupo que consiste em 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxano, uma mistura de isotiazolinonas, 1,3-dimetilol-5,5-dimetil-hidantoína e suas misturas;

(h) 0,005% a 1,5%, mais preferencialmente 0,05% a 1,0% de um agente quelante biodegradável, que é preferencialmente um sal de tri(metal alcalino) de etilenodiamino-N,N-disuccinato (EDDS) ou um sal de tri(metal alcalino) de metilglicino-N,N-diacetato e, mais particularmente, o sal de sódio destes compostos; e

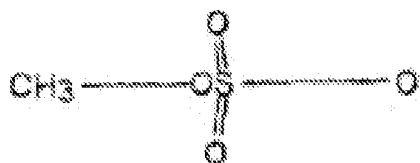
(i) sendo o equilíbrio perfeito com água, em que a composição não contém ácido glucónico, um sal de sódio de etilenodiaminotetracetato, um sal de sódio de iminodissuccinato (IDS Na), polietilenoglicóis solúveis em água possuindo um peso molecular compreendido entre 150 e 1000; polipropilenoglicol de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n\text{H}$, na qual n é um número seleccionado entre 2 e 18; misturas de polietilenoglicol e polipropilenoglicol (Synalox); mono- e di-ésteres e éteres alquílicos em C_1 - C_8 de etilenoglicol e propilenoglicol possuindo as fórmulas estruturais $\text{R}(\text{X})_n\text{OH}$, $\text{R}_1(\text{X})_n\text{OH}$, $\text{R}(\text{X})_n\text{OR}$ e $\text{R}_1(\text{X})_n\text{OR}$, em que R é um grupo alquilo em C_1 - C_6 , R_1 é um grupo acilo em C_2 - C_4 , X é $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$ ou $(\text{OCH}_2(\text{CH}_3)\text{CH})$ e n é um número compreendido entre 1 e 4; dietilenoglicol, poli(aminoácidos), ácidos monosuccínicos seleccionados entre o grupo que consiste em ácido succínico e ácido glutárico; ácido fosfórico e seus sais, ácido etilenodiaminotetracético ou qualquer um dos seus sais, enzimas, zeólitos, silicatos de metais alcalinos, trietilenoglicol, um lactato de alquilo em que o grupo alquilo possui 1 a 6 átomos de carbono, 1-metoxi-2-propanol, 1-metoxi-3-propanol e 1-metoxi-2-, 3- ou 4-butanol.

Os compostos seguintes são preferencialmente excluídos da presente microemulsão e das composições de limpeza multiuso:

(1) agentes de libertação de gordura caracterizados pela fórmula:

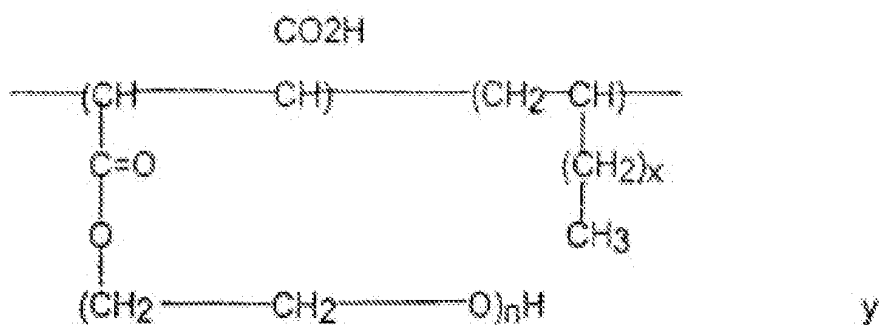


em que R_1 é um grupo metilo e R_2 , R_3 e R_4 são seleccionados, de forma independente, entre o grupo que consiste em metilo, etilo e $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$, na qual Y é seleccionado entre o grupo que consiste em Cl , Br , CO_2H , $(\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH}$ onde $n = 1$ a 10 , OH , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; e X é seleccionado entre o grupo que consiste em Cl , Br , metossulfato



• HCO_2^- ;

(2) agentes de libertação de gordura que são um copolímero de alfa-olefina/anidrido maleico etoxilado, possuindo uma estrutura de tipo pente com ambas as cadeias hidrofóbica e hidrofílica e representado pela fórmula:



em que n está compreendido entre cerca de 5 e 14, preferencialmente entre cerca de 7 e 9; x está compreendido entre cerca de 7 e 19, preferencialmente entre 8 e 19; e y tem um valor que proporciona um peso molecular entre cerca de 10.000 e 30.000.

Descrição detalhada da invenção

A presente invenção refere-se a uma composição sob a forma de uma microemulsão estável e opticamente límpida, que compreende aproximadamente em peso: 0,1% a 8% de um tensioactivo aniónico sulfonato; 0,05% a 2% de um ácido gordo; 0,5% a 8% de um composto anfifílico de cadeia curta; 0,25% a 8% de sulfato de magnésio heptahidratado; 0,5% a 15% de pelo menos um tensioactivo não iónico seleccionado entre misturas de compostos do tipo poliálcool etoxilado descritos de acordo com a reivindicação 1; 0 a 5% de um hidrocarboneto insolúvel em água, um óleo essencial ou um perfume; 0,001% a 1%, mais preferencialmente 0,001% a 0,8% de pelo menos um conservante seleccionado entre o grupo que consiste em 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxano, uma mistura de isotiazolinonas, 1,3-dimetilol-dimetil-hidantoína e suas misturas; 0,005% a 1,5%, mais preferencialmente 0,05% a 1 0 de um agente

quelante biodegradável, ~~que~~ e preferencialmente etilenodiamino-N,N-disuccinato (EDDS) trissódico ou metilglicino-N,N-diacetato trissódico; em que o equilíbrio é perfeito com água.

De acordo com a presente invenção, o papel do hidrocarboneto insolúvel em água pode ser desempenhado por um perfume não solúvel em água. Normalmente, em composições com uma base aquosa, é necessária a presença de um composto solubilizador, como seja um hidrotropo do tipo (alquilo inferior)-arilsulfonato de metal alcalino, trietanolamina, ureia, etc., para a dissolução do perfume, especialmente para quantidades de perfume de 1% e superiores, uma vez que os perfumes são geralmente uma mistura de óleos essenciais e compostos aromáticos fragrantes que usualmente não são solúveis em água. Assim, incorporando o perfume na composição de limpeza aquosa, na qualidade de fase oleosa (hidrocarboneto) da composição sob a forma de microemulsão o/a final, obtêm-se várias vantagens diferentes importantes.

Tal como aqui e nas reivindicações anexas utilizado, o termo "perfume" é usado no seu sentido comum para designar e incluir qualquer substância ou mistura de substâncias fragrantes não solúveis em água, incluindo substâncias odoríferas naturais (isto é, obtidas por extracção a partir de uma flor, erva, botão ou planta), artificiais (isto é, mistura de óleos naturais ou constituintes de óleos naturais) e sinteticamente produzidas. Tipicamente, os perfumes são misturas complexas de combinações de vários compostos orgânicos, como álcoois, aldeídos, éteres e compostos aromáticos, e de quantidades variáveis de óleos essenciais (por exemplo, terpenos) - por exemplo, 0 a 80%, geralmente 10% a 70% em peso - sendo os próprios óleos essenciais

compostos odoríferos voláteis que também servem para dissolver os outros componentes do perfume.

Na presente invenção, a composição precisa do perfume opcionalmente utilizado não tem qualquer consequência particular no desempenho de limpeza, desde que satisfaça os critérios de imiscibilidade com água e detenção de um odor agradável. Naturalmente, claro, em particular nas composições de limpeza para utilização doméstica, o perfume, assim como todos os outros ingredientes devem ser cosmeticamente aceitáveis, ou seja, não tóxicos, hipoalergénicos, etc. As presentes composições apresentam uma melhoria marcada em termos de ecotoxicidade em comparação com os produtos comerciais existentes.

Em vez do perfume na composição sob a forma de microemulsão ou na composição de limpeza multiuso para superfícies rígidas, nas mesmas concentrações previamente definidas que o perfume foi utilizado na composição sob a forma de microemulsão ou na composição de limpeza multiuso para superfícies rígidas, é possível utilizar um óleo essencial ou um hidrocarboneto insolúvel em água possuindo 6 a 18 átomos de carbono, como seja uma parafina ou uma isoparafina.

Os óleos essenciais adequados são seleccionados entre o grupo que consiste em Anetol 20/21 natural, óleo de anis "china star", óleo de anis "globe brand", Bálsamo (Perú), óleo de manjerição (Índia), óleo de pimenta do reino, resina oleosa de pimenta do reino 40/20, bois de rose (Brasil) FOB, palhetas de borneol (China), óleo de cânfora, pó de cânfora sintético técnico, óleo de cananga (Java), Óleo de cardamomo, óleo de cássia (China), óleo de pau de cedro (China) BP, óleo de casca de canela, óleo de folha de canela, óleo de citronela, óleo do botão do cravo-da-índia, folha do cravo-

da-índia, coentro (Rússia), cumarina 69°C (China), aldeído ciclâmico, óxido de difenilo, etil-vanilina, eucaliptol, óleo de eucalipto, Eucalyptus citriodora, óleo de funcho, óleo de gerânio, óleo de gengibre, resina oleosa de gengibre (Índia), óleo de toranja branca, óleo de pau santo, bálsamo de Gurjun, heliotropina, acetato de isobornilo, isolongifolene, óleo de baga de zimbro, acetato de L-metilo, óleo de alfazema, óleo de limão, óleo de "lemongrass", óleo de lima destilado, óleo de Litsea cubeba, longifolene, cristais de mentol, metilcedrilcetona, metilchavicol, salicilato de metilo, ambreta almíscar, cetona almíscar, xilol almíscar, óleo de noz moscada, óleo de laranja, óleo de patchuli, óleo de hortelã-pimenta, álcool feniletílico, óleo de pimento, óleo de folha de pimento, rosalina, óleo de sândalo, sandenol, óleo de salva, esclareia, óleo de sassafrás, óleo de hortelã-verde, nardo índico, tagetes, óleo da planta do chá, vanilina, óleo de vetivéria (Java), gaultéria.

Os tensioactivos aniónicos adequados, solúveis em água e diferentes de sabões incluem aqueles compostos detergentes ou com actividade de superfície que compreendem um grupo orgânico hidrofóbico contendo geralmente 8 a 26 átomos de carbono, preferencialmente 10 a 18 átomos de carbono, na sua estrutura molecular, e pelo menos um grupo solubilizável em água que é um grupo sulfonato, de maneira a formar um detergente solúvel em água. Normalmente, o grupo hidrofóbico incluirá ou compreenderá um grupo acilo ou alquilo em C_8-C_{26} . Estes tensioactivos são utilizados sob a forma de sais solúveis em água, e o catião que forma o sal é habitualmente seleccionado entre o grupo que consiste em sódio, potássio, amónio, magnésio e mono-, di- ou tri(C_2-C_3)alcanolamónio, sendo os catiões sódio, magnésio e amónio novamente preferidos.

Exemplos de tensioactivos aniónicos sulfonatos adequados são os bem conhecidos (alquil superior)(aromático mononuclear)-sulfonatos, como sejam os alquilbenzenossulfonatos superiores contendo 10 a 16 átomos de carbono no grupo alquilo superior, numa cadeia linear ou ramificada, os sulfonatos de alquiltoluenos em $C_{10}-C_{16}$ e os sulfonatos de alquilfenóis em $C_{10}-C_{16}$.

Um tensioactivo sulfonato preferido é um alquilbenzenossulfonato linear que possui um teor elevado de isómeros 3-fenilo (ou superiores) e um correspondente teor baixo (bem abaixo de 50%) de isómeros 2-fenilo (ou inferiores), isto é, em que o anel benzénico está preferencialmente ligado, em grande parte, na posição 3 ou superior (por exemplo, 4, 5, 6 ou 7) do grupo alquilo, e o teor dos isómeros em que o anel benzenico está ligado na posição 2 ou 1 é correspondentemente baixo. Os materiais particularmente preferidos estão referidos na Patente U.S. 3,320,174.

Outros tensioactivos aniónicos apropriados são os sulfonatos de olefinas, incluindo os alcenossulfonatos de cadeia longa, os hidroxialcanossulfonatos de cadeia longa ou misturas de alcenossulfonatos e hidroxialcanossulfonatos. Estes detergentes do tipo sulfonato de olefinas poderão ser preparados de uma forma conhecida, por reacção de trióxido de enxofre (SO_3) com olefinas de cadeia longa contendo 8 a 25, preferencialmente 12 a 21 átomos de carbono e possuindo a fórmula $RCH=CHR_1$, em que R é um grupo alquilo superior com 6 a 23 átomos de carbono e R_1 é um grupo alquilo com 1 a 17 átomos de carbono ou hidrogénio, para formar uma mistura de sultonas e ácidos alcenossulfónicos que é depois tratada para

converter as sultonas em sulfonatos. Os sulfonatos de olefinas preferidos contêm 14 a 16 átomos de carbono no grupo alquilo R e são obtidos por sulfonação de uma α -olefina.

Outro exemplo de tensioactivos aniónicos operacionais inclui o sulfosuccinato de dioctilo e sódio (em que o sulfosuccinato de di-(2-etilhexilo) e sódio é um deles) e os correspondentes ésteres de dihexilo e dioctilo. Os sais de ésteres do ácido sulfosuccínico preferidos são ésteres de álcoois alifáticos, como alcanóis saturados com 4 a 12 átomos de carbono, e são normalmente diésteres destes alcanóis. Mais preferencialmente, estes são sais de metais alcalinos dos diésteres de álcoois com 6 a 10 átomos de carbono, mais preferencialmente, os diésteres serão de octanol, como 2-etilhexanol, e o sal do ácido sulfónico será o sal de sódio.

Tensioactivos aniónicos do tipo sulfonato especialmente preferidos são os sulfonatos de parafinas contendo 10 a 20, preferencialmente 13 a 17 átomos de carbono. Os sulfonatos de parafinas primárias são preparados por reacção de α -olefinas de cadeia longa com bissulfitos. Os sulfonatos de parafinas que têm os grupos sulfonato distribuídos ao longo da cadeia parafínica estão descritos nas Patentes U.S. N.^{os} 2,503,280; 2,507,088; 3,260,744; 3,372,188 e na Patente Alemã 735,096.

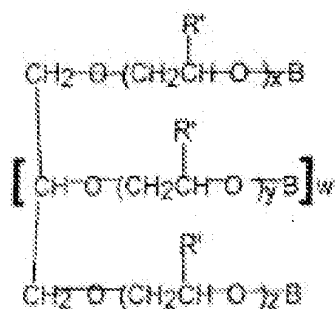
Entre os tensioactivos aniónicos sulfonato diferentes de sabões acima referidos, os tensioactivos preferidos são o sal de magnésio dos sulfonatos de parafinas em $C_{13}-C_{20}$ ou dos alcanossulfonatos.

Geralmente, a proporção do tensioactivo aniónico diferente de sabão encontrar-se-á compreendida no intervalo entre 0,1% e

8%, preferencialmente entre 1% e 6% em peso da composição sob a forma de microemulsão diluída.

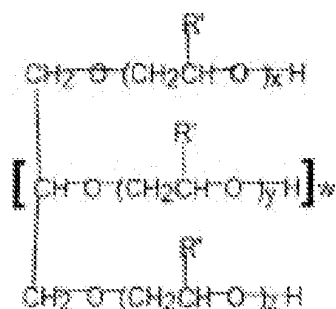
A presente composição contém cerca de 0,5% a 6% em peso, mais preferencialmente 1,0% a 5% em peso de um tensioactivo não iónico que é um poliálcool etoxilado.

O composto do tipo poliálcool etoxilado é um composto do tipo glicerol etoxilado que é uma mistura de um poliálcool etoxilado totalmente esterificado, um poliálcool etoxilado parcialmente esterificado e um poliálcool etoxilado não esterificado, em que o poliálcool é o glicerol, e o composto é uma mistura de:



Formula
(I)

ou



Formula
(II)

em que w é um a quatro, mais preferencialmente um; e B é seleccionado entre o grupo que consiste em hidrogénio ou um grupo representado por:



em que R é seleccionado entre o grupo que consiste em grupos alquilo possuindo 6 a 22 átomos de carbono, mais preferencialmente 11 a 15 átomos de carbono, e grupos alcenilo possuindo 6 a 22 átomos de carbono, mais preferencialmente 11 a 15 átomos de carbono, entre os quais uma cadeia alquilo de sebo hidrogenado ou uma cadeia coco-alquilo são especialmente preferidas; em que pelo menos um dos grupos B é representado pelo referido grupo



e R' é seleccionado entre o grupo que consiste em hidrogénio e grupos metilo; x, y e z possuem um valor compreendido entre 0 e 60, mais preferencialmente entre 0 e 40, desde que (x+y+z) iguale um número compreendido entre 2 e 100, preferencialmente compreendido entre 4 e 24, mais preferencialmente compreendido entre 4 e 19; sendo que, na Fórmula (Ij), a razão em peso de monoéster/diéster/triéster é de 40 a 90/5 a 35/1 a 20, mais preferencialmente 50 a 90/9 a

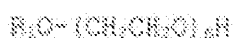
32/1 a 12; a razão em peso de Fórmula (I) para Fórmula (II) é um valor compreendido entre 3 e 0,02, preferencialmente entre 3 e 0,1, mais preferencialmente entre 1,5 e 0,2; e é particularmente preferido que exista mais Fórmula (II) do que Fórmula (I) na mistura que constitui o composto.

O composto do tipo glicerol etoxilado utilizado na composição da invenção é produzido por Kao Corporation e é vendido sob o nome comercial Levenol, tal como Levenol F-200, que possui um OE médio de 6 e uma razão molar de ácido gordo de coco para glicerol de 0,55; ou o Levenol V501/2, que possui um OE médio de 17 e uma razão molar de ácido gordo de sebo para glicerol de 1,0. É preferível que a razão molar do ácido gordo para o glicerol seja inferior a 1,7; mais preferencialmente inferior a 1,5 e ainda mais preferencialmente inferior a 1,0. O composto do tipo glicerol etoxilado possui um peso molecular compreendido entre 400 e 1.600 e um pH (50 g/litro de água) de 5-7. Os compostos Levenol são substancialmente não irritantes para a pele humana e possuem uma biodegradabilidade primária superior a 90%, tal como medido pelo método Wickbold Bias-7d.

Dois exemplos dos compostos Levenol são o Levenol V-501/2, que possui 17 grupos etoxilados e é derivado de ácido gordo de sebo, com uma razão de ácido gordo para glicerol de 1,0 e um peso molecular de 1.465; e o Levenol F-200, que possui 6 grupos etoxilados e é derivado de ácido gordo de coco, com uma razão de ácido gordo para glicerol de 0,55. Ambos os produtos Levenol F-200 e Levenol V-501/2 são compostos por uma mistura de Fórmula (I) e Fórmula (II). Os compostos Levenol possuem valores de ecotoxicidade de inibição do crescimento algal > 100 mg/litro; toxicidade aguda para Dáfnias > 100 mg/litro e toxicidade aguda para peixes > 100

mg/litro. Os compostos Levenol possuem uma biodegradabilidade fácil superior a 60%, que é o valor mínimo exigido para serem aceitavelmente biodegradáveis, de acordo com a medida OCDE 301B.

A composição contém cerca de 0,5% a 8% em peso, mais preferencialmente 1% a 6% em peso de um composto anfifílico de cadeia curta, que não é um tensioactivo e é caracterizado pela fórmula:



em que R_1 é um grupo alquilo de cadeia linear ou ramificada com 2 a 6 átomos de carbono, e n é um número compreendido entre 2 e 8, mais preferencialmente entre 3 e 6; o composto anfifílico possui um valor de BLH compreendido entre cerca de 6 e 9, preferencialmente entre cerca de 7 e 8. Os compostos anfifílicos preferidos possuem um grupo alquilo em C_6 e 2 a 5 OE, por exemplo, hexanol 50E.

A composição também contém um sal ou óxido orgânico ou inorgânico de um catião metálico multivalente, particularmente Mg^{++} . O sal ou óxido metálico proporciona vários benefícios, incluindo um melhor desempenho de limpeza com a utilização diluída, particularmente em áreas de água macia. O sulfato de magnésio, quer anidro quer hidratado (por exemplo, heptahidratado), é especialmente preferido como sal de magnésio. Têm também sido obtidos bons resultados com óxido de magnésio, cloreto de magnésio, acetato de magnésio, propionato de magnésio e hidróxido de magnésio. Estes sais de magnésio podem ser utilizados com formulações a pH neutro ou ácido, uma vez que o hidróxido de magnésio não precipitará a estes valores de pH.

Embora o magnésio seja o metal multivalente preferido a partir do qual os sais (incluindo o óxido e o hidróxido) são formados, outros iões metálicos polivalentes também podem ser utilizados, desde que os seus sais sejam não tóxicos e solúveis na fase aquosa do sistema, ao valor de pH desejado.

Assim, dependendo de factores como o pH do sistema, a natureza dos tensioactivos principais e dos compostos anfifílicos, etc., bem como dos factores disponibilidade e custo, outros iões metálicos polivalentes adequados incluem o alumínio, o cobre, o níquel, o ferro ou o cálcio. É de salientar, por exemplo, que com o detergente aniónico preferido de sulfonato de parafina, os sais de cálcio precipitarão e não devem ser usados. Constatou-se também que os sais de alumínio funcionam melhor a um pH inferior a 5 ou quando se adiciona uma pequena quantidade, por exemplo 1% em peso, de ácido cítrico a composição, que é formulada para possuir um pH neutro. Em alternativa, o sal de alumínio pode ser adicionado directamente como citrato neste caso. Como sal, podem usar-se as mesmas classes gerais de aniões mencionadas para os sais de magnésio, tais como halogeneto (por exemplo, brometo, cloreto), sulfato, nitrato, hidróxido, óxido, acetato, propionato, etc.

Preferencialmente, nas composições diluídas, o composto metálico é adicionado a composição numa quantidade suficiente para proporcionar, pelo menos, um equivalente estequiométrico entre o tensioactivo aniónico e o catião metálico multivalente. Por exemplo, por cada ião-grama de Mg^{++} existirão 2 moles-grama de sulfonato de parafina, alquilbenzenossulfonato, etc., enquanto por cada ião-grama de Al^{3+} existirão 3 moles-grama de tensioactivo aniónico. Assim, a proporção do sal multivalente será geralmente seleccionada

de forma que um equivalente de composto neutralize entre 0,1 e 1,5 equivalentes, de preferência entre 0,9 e 1,4 equivalentes da forma ácida do tensioactivo aniónico. A concentrações mais elevadas de tensioactivo aniónico, a quantidade de sal multivalente estará compreendida no intervalo entre 0,5 e 1 equivalentes por equivalente de tensioactivo aniónico.

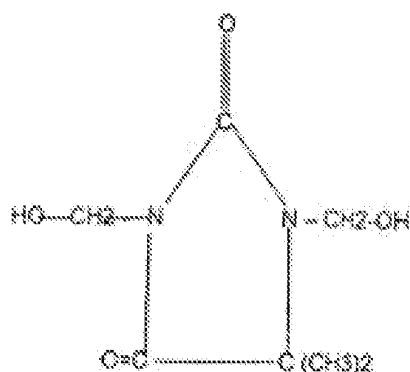
As composições sob a forma de microemulsão incluem cerca de 0,05% a 2,0%, em peso da composição, de um ácido gordo ou de um sabão de ácido gordo em $C_{12}-C_{22}$ como agente supressor de espuma.

A adição de um ácido gordo ou de um sabão de ácido gordo proporciona uma melhoria na enxaguabilidade da composição, seja ela aplicada na forma pura ou diluída. Geralmente, contudo, é necessário aumentar a quantidade de co-tensioactivo para manter a estabilidade do produto quando o ácido gordo ou o sabão estão presentes. Caso se utilize mais de 2,5% em peso de um ácido gordo nas composições da invenção, a composição tornar-se-á instável a baixas temperaturas, bem como terá um cheiro desagradável.

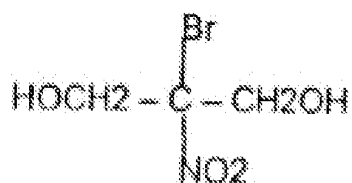
Como exemplo dos ácidos gordos que podem ser utilizados como tal ou sob a forma de sabão, é possível referir os ácidos gordos do óleo de coco destilado, os ácidos gordos de tipo "vegetais mistos" (por exemplo, uma percentagem elevada de cadeias em C_{18} saturadas, mono- e/ou poli-insaturadas); o ácido oleico, o ácido esteárico, o ácido palmítico, o ácido eicosanóico e ácidos similares, sendo geralmente aceitáveis aqueles ácidos gordos que possuem 8 a 22 átomos de carbono.

O sistema conservante utilizado nas presentes composições é uma mistura de um conservante e um potenciador do conservante. O conservante ou a mistura de conservantes utilizados nesta composição é, ou são, de preferência:

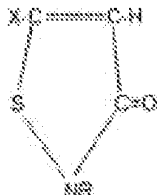
(i) 1,3-dimetilol-5,5-dimetil-hidantoína (nome comercial Glydant) que possui a estrutura:



(ii) 2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol (nome comercial Bronidox) que possui a estrutura:



(iii) uma mistura sinérgica de três isotiazolinonas diferentes (nome comercial Microbicide DPIII) possuindo a estrutura:



nas proporções relativas de 2% a 2,5% para a 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona ($R=CH_3$, $X=Cl$); 0,7% a 0,8% para a 2-metil-4-isotiazolin-3-ona ($R=CH_3$, $X=H$) e 0,5% a 0,7% para a 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona ($R=n-C_8H_{17}$, $X=H$).

O agente quelante biodegradável é o etilenodiamino-N,N-disuccinato trissódico ou o metilglicino-N,N-diacetato trissódico.

O ingrediente final'essencial das composições sob a forma de microemulsão ou das composições de limpeza multiuso para superfícies rígidas, que possuem propriedades de tensão interfacial melhoradas, é a água. A proporção de água na microemulsão ou na composição de limpeza multiuso para superfícies rígidas encontra-se geralmente compreendida no intervalo entre 20% e 97%, preferencialmente entre 70% e 97% em peso.

A composição líquida de limpeza desta invenção também poderá conter, se desejado, outros componentes, quer para proporcionar um efeito adicional quer para tornar o produto mais atractivo para o consumidor. Os componentes que se

seguem são mencionados a título de exemplo: pigmentos ou corantes em quantidades até 0,5% em peso; agentes antioxidantes e absorvedores de UV, 2,6-di-ter-butil-p-cresol, etc., em quantidades até 1% em peso; e agentes de ajuste do pH, como o ácido sulfúrico ou ácido cítrico ou o hidróxido de sódio, consoante necessário. Adicionalmente, caso se desejem composições opacas, é possível adicionar até 4% em peso de um agente opacificante.

Na forma final, a composição líquida é estável a temperaturas reduzidas e elevadas. Mais especificamente, estas composições permanecem límpidas e estáveis no intervalo compreendido entre 4°C e 50°C, especialmente entre 2°C e 43°C. Estas composições apresentam um pH no intervalo ácido ou neutro, dependendo da utilização final pretendida. Os líquidos são facilmente vertidos e apresentam uma viscosidade no intervalo compreendido entre 6 e 60 miliPascal.segundo (mPa.s), tal como medida a 25°C com um viscosímetro Brookfield RVT, utilizando um eixo n.º 1 girando a 20 rpm. Preferencialmente, a viscosidade é mantida no intervalo entre 10 e 40 mPa.s.

As composições estão prontas para utilização ou podem ser diluídas conforme desejado, sendo necessário, em qualquer um dos casos, nenhum enxaguamento ou apenas um enxaguamento mínimo e não sendo praticamente deixados resíduos ou estrias. Adicionalmente, como as composições não possuem adjuvantes da detergência, como polifosfatos de metais alcalinos, elas são ambientalmente aceitáveis e proporcionam um melhor "brilho" as superfícies rígidas que foram limpas.

Quando destinadas a uma utilização na forma pura, as composições líquidas podem ser embaladas sob pressão num

recipiente para aerossóis ou num atomizador com bomba, para o tipo de aplicação denominado "aplicar o spray e limpar".

Dado que as composições tal como preparadas são formulações líquidas aquosas e dado que não é necessária qualquer mistura particular para as formar, as composições são facilmente preparadas por simples combinação de todos os ingredientes, num vaso ou recipiente adequados. A ordem de mistura dos ingredientes não é particularmente importante e, geralmente, os vários ingredientes podem ser adicionados sequencialmente, todos ao mesmo tempo ou sob a forma de soluções aquosas de cada um ou de todos os ingredientes; os tensioactivos e os compostos anfifílicos podem ser preparados separadamente e combinados uns com os outros e com o perfume. O sal de magnésio, ou outro composto de metal multivalente, quando presente, pode ser adicionado como uma solução aquosa ou pode ser adicionado directamente. Não é necessário utilizar temperaturas elevadas no passo de formação, e a temperatura ambiente é suficiente.

As presentes composições excluem explicitamente os silicatos de metais alcalinos e os adjuvantes da detergência de metais alcalinos, como sejam os polifosfatos de metais alcalinos, os carbonatos de metais alcalinos, os fosfonatos de metais alcalinos e os citratos de metais alcalinos, porque estes materiais, se utilizados na composição da invenção, fariam com que a composição possuísse um pH elevado e deixasse um resíduo na superfície a limpar.

Os exemplos que se seguem ilustram composições líquidas de limpeza da invenção descrita. Excepto especificação em contrário, todas as percentagens são em peso. As composições exemplificadas são somente ilustrativas e não limitam o

âmbito da invenção. Excepto especificação em contrário, as proporções nos exemplos e em todo o fascículo são em peso.

Exemplo 1 (comparativo)

As composições seguintes, em % em peso, foram preparadas por mistura simples a 25°C.

	A	B	C	D
PS 60%	3	3	3	3
Plurafac LF300	1,2	1,2	1,2	1,2
Neodol 91-8	2,4	2,4	2,4	2,4
Hexanol 50E	1,2	1,2	1,2	1,2
Ácido gordo coco	0,23	0,23	0,23	0,23
MgSO_4	1	1	1	1
5-bromo-5-nitro-1,3-dioxano (100% activo)	0,01	0,01	0,01	0,01
Ácido glucónico (100% activo)	0	0,23	0	
EDTA (100% activo)	0	0	0	0,17
EDDS (100% activo)	0,17	0	0	0
IDS Na (100% activo)	0	0	0,17	0
Água e compostos secundários	Equil.	Equil.	Equil.	Equil.
Biodegradabilid. do agente sequestrante (biodegradabil. fácil)	Sim	Sim	Sim	Não
Capacidade tampão pH neutro	0,1	0,2	0,2	0,2

Estabilidade física com envelhecimento	Aprovado	Reprovado (descoloração)	Reprovado (descoloração)	Aprovado
--	----------	--------------------------	--------------------------	----------

De acordo com o Exemplo 18, o EDDS é o Único agente quelante biodegradável que confere estabilidade física ao produto (pH estável e ausência de descoloração) na mesma extensão que o quelante EDTA (etilenodiaminotetracetato), que não é prontamente biodegradável.

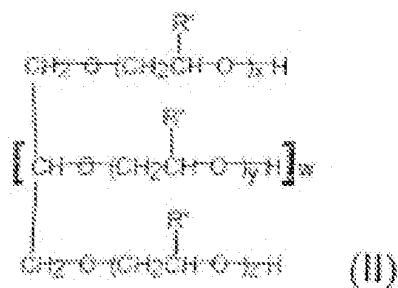
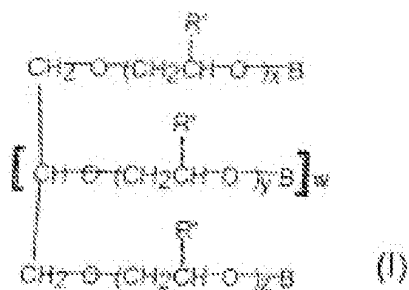
Lisboa, 11 de Setembro de 2007

REIVINDICAÇÕES

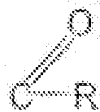
1. Composição de limpeza sob a forma de uma microemulsão compreendendo:

(a) 0,1% a 8% em peso de um tensioactivo aniónico seleccionado entre o grupo que consiste em tensioactivos sulfonatos e tensioactivos sulfatos;

(b) 0,5% a 15% de pelo menos um tensioactivo não iónico que é uma mistura de:



em que w é um; e B é seleccionado entre o grupo que consiste em hidrogénio e um grupo representado por:



em que R é seleccionado entre o grupo que consiste em grupos alquilo possuindo 6 a 22 átomos de carbono e grupos alcenilo possuindo 6 a 22 átomos de carbono; em que pelo menos um dos grupos B é representado pelo referido grupo



e R' é seleccionado entre o grupo que consiste em hidrogénio e grupos metilo; x, y e z possuem um valor compreendido entre 0 e 60, desde que (x+y+z) iguale um número compreendido entre 2 e 100; sendo que, na Fórmula (I), a razão em peso de monoéster/diéster/triéster é de 40 a 90/5 a 35/1 a 20; e a razão em peso de Fórmula (I) para Fórmula (II) é um valor compreendido entre 3 e 0,02;

(c) 0,5% a 8% de um composto anfifílico de cadeia curta formado a partir do produto de condensação de um alanol com óxido de etileno e óxido de propileno;

(d) 0,05% a 2% de um ácido gordo;

(e) 0,25% a 8% de sulfato de magnésio;

(f) 0 a 5% em peso de um hidrocarboneto insolúvel em água, um óleo essencial ou um perfume;

(g) 0,001% a 1%, mais preferencialmente 0,001% a 0,8% de pelo menos um conservante seleccionado entre o grupo que consiste

em 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxano, uma mistura de isotiazolinonas, 1,3-dimetilol-dimetil-hidantoína e suas misturas;

(h) 0,005% a 1,5% de um agente quelante biodegradável; e

(i) sendo o equilíbrio perfeito com água,

em que a composição não contém:

- ácido glucónico, um sal de sódio de etilenodiaminotetracetato, um sal de sódio de iminodissuccinato (IDS Na), polietilenoglicóis solúveis em água possuindo um peso molecular compreendido entre 150 e 1.000, polipropilenoglicol de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O})_n\text{H}$, na qual n é um número seleccionado entre 2 e 13; misturas de polietilenoglicol e polipropilenoglicol (Synalox); mono- e di-ésteres e éteres alquílicos em $\text{C}_1\text{-C}_8$ de etilenoglicol e propilenoglicol possuindo as fórmulas estruturais $\text{R}(\text{X})_n\text{OH}$, $\text{R}_1(\text{X})_n\text{OH}$, $\text{R}(\text{X})_n\text{OR}$ e $\text{R}_1(\text{X})_n\text{OR}_1$, em que R é um grupo alquilo em $\text{C}_1\text{-C}_8$, R_1 é um grupo acilo em $\text{C}_2\text{-C}_4$, X é $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$ ou $(\text{OCH}_2(\text{CH}_3)\text{CH})$ e n é um número compreendido entre 1 e 4; dietilenoglicol, poli(aminoácidos), ácidos monosuccínicos seleccionados entre o grupo que consiste em ácido succínico e ácido glutárico; ácido fosfórico e seus sais, ácido etilenodiaminotetracético ou qualquer um dos seus sais, enzimas, zeólitos, silicatos de metais alcalinos, trietilenoglicol, um lactato de alquilo em que o grupo alquilo possui 1 a 6 átomos de carbono, 1-metoxi-2-propanol, 1-metoxi-3-propanol e 1-metoxi-2-, 3- ou 4-butanol;

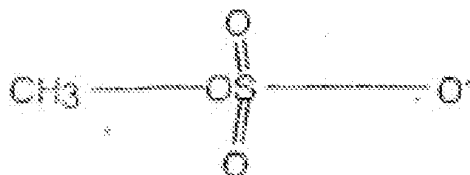
- silicatos de metais alcalinos e adjuvantes da detergência de metais alcalinos, tais como polifosfatos de metais alcalinos, carbonatos de metais alcalinos, fosfonatos de metais alcalinos e citratos de metais alcalinos.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que a composição não inclui:

agentes de libertação de gordura caracterizados pela fórmula:

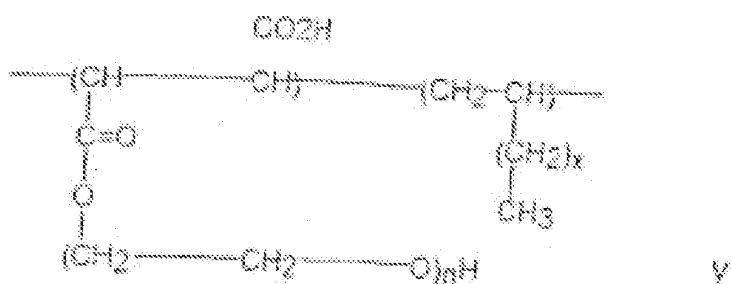


em que R_1 é um grupo metilo e R_2 , R_3 e R_4 são seleccionados, de forma independente, entre o grupo que consiste em metilo, etilo e $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$, na qual Y é seleccionado entre o grupo que consiste em Cl , Br , CO_2H , $(\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH}$ onde $n = 1$ a 10 , OH , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; e X é seleccionado entre o grupo que consiste em Cl , Br , metossulfato



* HCO_3^- :

agentes de libertação de gordura que são um copolímero de alfa-olefina/anidrido maleico etoxilado possuindo uma estrutura de tipo pente com ambas as cadeias hidrofóbica e hidrofílica e representado pela fórmula:



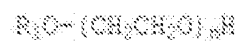
em que n está compreendido entre cerca de 5 e 14, preferencialmente entre cerca de 7 e 9; x está compreendido entre cerca de 7 e 19, preferencialmente entre 8 e 19; e y tem um valor adequado para fornecer um peso molecular compreendido entre cerca de 10.000 e 30.000.

3. Composição de limpeza de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o agente quelante biodegradável é o etilenodiamino-N,N-disuccinato trissódico.

4. Composição de limpeza de acordo com a reivindicação 3, em que o tensioactivo aniónico é um sulfonato de parafina em $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{17}$ ou um alcanossulfonato em $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{20}$.

5. Composição de limpeza de acordo com a reivindicação 4, em que a concentração do hidrocarboneto insolúvel em água, do óleo essencial ou do perfume está compreendida entre cerca de 0,4% e 5% em peso.

6. Composição de limpeza de acordo com a reivindicação 5, em que o referido composto anfifílico de cadeia curta possui a fórmula



em que R é um grupo alquilo de cadeia linear ou ramificada com 2 a 6 átomos de carbono, e n é um número compreendido entre 2 e 8.

7. Composição de acordo com a reivindicação 6, em que R₁ contém 6 átomos de carbono e n é um número compreendido entre 3 e 6

Lisboa, 11 de Setembro de 2007