



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

**(11) PI 0907384-1 B1**

**(22) Data do Depósito:** 21/01/2009

**(45) Data de Concessão:** 02/10/2018



---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE CONTENDO COMPOSTO DE ÁCIDO FOSFÔNICO, USO DA MESMA E MÉTODO PARA TRATAR UMA SUPERFÍCIE.

**(51) Int.Cl.:** C11D 3/36

**(30) Prioridade Unionista:** 22/01/2008 EP 08 100756.9

**(73) Titular(es):** ITALMATECH CHEMICALS S.P.A.

**(72) Inventor(es):** PATRICK NOTTÉ; ALBERT DEVAUX; LUC E. FEYT

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 21/07/2010

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para  
**"COMPOSIÇÃO PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE CONTENDO  
COMPOSTOS DE ÁCIDO FOSFÔNICO, USO DA MESMA E MÉTODO  
PARA TRATAR UMA SUPERFÍCIE".**

5           A presente invenção refere-se ao tratamento de superfície, em particular a limpeza, composições contendo agentes ativos de superfície, compostos de ácido fosfônico selecionados, e opcionalmente aditivos convencionais e componentes adicionais, exibindo propriedades desejáveis em uma ampla faixa de aplicações. As composições de tratamento de superfície podem ser usadas em aplicações conhecidas, incluindo composições de detergente de lavanderia, composições para lavagem de pratos, composições de amaciamento de tecidos e produtos de limpeza de superfície rígida. As composições de tratamento de superfície no presente incluem, como componente principal, geralmente de 99,9% a 40% de um agente de superfície ativo e de  
10           0,1% a 60% de um composto de ácido fosfônico.

          O uso de composições de limpeza de superfícies que contendo agentes de superfície ativos, em combinação a uma grande variedade de aditivos individuais e componentes opcionais é generalizado e é, por conseguinte, reconhecido na técnica. Isto aplica-se, inter alia (entre outras coisas), a combinações  
20           de tensoativos e compostos de ácido fosfônico. Critérios de desempenho cada vez mais exigentes e outros parâmetros importantes, incluindo a economia, a compatibilidade dos componentes e aceitabilidade ambiental, criaram uma necessidade imperiosa de proporcionar novos, diferentes dos existentes, ingredientes ativos, que são eminentemente apropriados para satisfazer as necessidades existentes e fornecer benefícios adicionais de distribuição possivelmente decorrentes das sinergias entre os ingredientes da composição de tratamento.

          O documento U.S. 2007/0015678 descreve polímeros de polissacarídeos modificados, em particular polímeros oxidados contendo até 70% mols de grupos carboxílicos e até 20% mols de grupos aldeídos. Os polissacarídeos modificados podem ser usados em uma variedade de aplicações, incluindo o tratamento de água. Os polissacarídeos modificados também podem ser usados em blends com outras substâncias químicas, incluindo  
30

fosfonatos convencionais. EP 1 090 980 descreve tecnologias de rejuvenescimento de tecido, incluindo composições e métodos. Fosfonatos são usados como construtores e como sequestradores de metais. Ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico é preferido a esse respeito. EP 1 035 198  
5 ensina o uso de fosfonatos como construtores em comprimidos de detergente. Fosfonatos também são usados na composição de revestimento de comprimidos.

EP 0 892 039 refere-se a composições líquidas de limpeza contendo um tensoativo não iônico, um polímero, tal como um homopolímero ou  
10 copolímero de vinil pirrolidona, um polissacarídeo, tal como uma goma de xanteno, e um tensoativo anfotérico. Fosfonatos convencionais, por exemplo, dietileno triamino de penta(ácido de metileno fosfônico) (DTPMP) podem ser usados como agentes quelantes. EP 0 859 044 diz respeito ao líquido de limpeza de superfície rígida contendo glicóis de polialcoxileno diencapsula-  
15 dos capazes de conferir propriedades de remoção de detritos para a superfície à qual o limpador tenha sido aplicado. As composições de limpeza podem conter fosfonatos, por exemplo, DTPMP, para assim proporcionar propriedades quelantes.

Tecnologia/composições de detergente alvejante de oxigênio  
20 contendo sequestradores de metais pesados, como o ácido tricarboxílico fosfonobutano, estão descritos na EP 0 713 910. Composições de alvejante de máquina de lavar louça estão ilustradas na EP 0 682 105. DTPMP é usado como sequestrador de íons de metais pesados.

A técnica visa principalmente combinar as funcionalidades cu-  
25 mulativas, para dessa maneira render resultados aditivos, sem prover em qualquer grau substancial, particularmente dentro do contexto amplamente para aplicações para tratamento de superfície, os benefícios desejáveis, sem estar sujeito a desempenhos incidentais (secundários) negativos e/ou sem o uso de sistemas de multicomponentes, que em adição aos benefícios podem  
30 estar sujeitos a deficiências econômicas, ambientais e/ou de aceitabilidade aleatórias.

É um objetivo principal da presente invenção, fornecer tecnologia de tratamento de superfície, em composições particulares, capazes de proporcionar um desempenho superior. É outro objetivo desta invenção prover composições de tratamento eficazes, capazes de fornecer benefícios significativos, pelo menos, equivalentes ou melhores do que a técnica, com diminuição significativa dos perfis ambientais e/ou de aceitabilidade. Ainda, outro objetivo da presente invenção visa gerar composições de lavanderia capazes de oferecer um desempenho superior com insuficiências incidentais marcadamente reduzidas, por exemplo, ambientais. Ainda, outro objetivo da presente invenção visa gerar tecnologia de tratamento de superfície capaz de prover, além das funcionalidades estabelecidas na técnica, funcionalidades adicionais para, dessa maneira, gerar benefícios adicionais acoplados à configuração estrutural de ingredientes específicos em relação a outros ingredientes na composição.

Os objetivos anteriores e outros desta invenção podem agora ser satisfeitos através da provisão de composições de tratamento de superfície amplamente compreendendo agentes ativos de superfície e combinações com compostos especificamente definidos de ácido amino alquilenofosfônico.

O termo "percentual" ou "%", usado ao longo deste pedido representa, a menos que definido de forma diferente, "porcentual em peso" ou "% em peso". Os termos "ácido fosfônico" e "fosfonato" também são usados de forma intercambiável, dependendo, é claro, das condições prevaletentes de alcalinidade/acidez do meio. Ambos os termos incluem os ácidos livres, sais e ésteres de ácidos fosfônicos. Os termos "superfície ativa" e "tensoativo" são usados alternadamente. O termo ppm significa "parte por milhão".

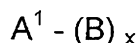
Composições de tratamento de superfície contendo agentes de superfície ativos, opcionalmente aditivos convencionais e componentes adicionais, e um composto de ácido amino alquilenofosfônico foram agora descobertos. Em mais detalhes, as composições desta invenção dizem respeito a composições de tratamento de superfície, compreendendo:

(a) de 99,9 a 40% em peso (com base na soma de (a) e (b)) de

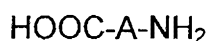
um agente de superfície ativa; e

(b) de 0,1 a 60% em peso (com base na soma do (a) e (b)) de um composto de ácido fosfônico selecionado do grupo:

(I) ácidos de aminoácidos de alquilenos fosfônicos tendo a  
5 fórmula



em que  $A^1$  tem a fórmula

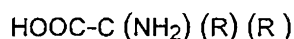


10 em que A é independentemente selecionado de porção de hidrocarboneto  $C_2-C_{20}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, opcionalmente substituído por grupos hidrocarboneto  $C_1-C_{12}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, opcionalmente substituído por OH, COOH e/ou porção de  $NH_2$ , e

B é uma porção de ácido alquilenos fosfônicos tendo 1 a 6 átomos  
15 de carbono no grupo alquila e X é um número inteiro de 1 a 10;

(II) aminoácido de ácidos alquilenos fosfônicos tendo a fórmula  $A^2-B_y$

Em que  $A^2$  tem a fórmula



20 em que R e R' são independentemente selecionados a partir de porções de hidrocarbonetos  $C_1-C_{20}$  lineares, ramificados, cíclicos ou aromáticos, opcionalmente substituídos por grupos de hidrocarbonetos  $C_1-C_{12}$  lineares, ramificados, cíclicos ou aromáticos, opcionalmente substituídos por OH,  $NH_2$  e/ou COOH, e um de R ou R' pode ser hidrogênio,

25 com a cláusula de exclusão:

compostos em que R e/ou R' são porções ricas em elétrons contendo, pelo menos, um só par de elétrons, cuja porção está diretamente ligada a uma porção aromática por uma ligação covalente, ou aromáticos em que pelo menos um dos átomos de carbono foi substituído por um heteroátomo; e compostos, no caso em que R é  $-C(X)(R'')(R''')$  e R', R'' e R''' são hidrogênio em que X é um grupo de remoção de elétrons selecionado de  $NO_2$ , CN, COOH,  $SO_3H$ , OH e halogênio, e

30

com a cláusula adicional de que, quando:

$A^2$  é L-lisina, pelo menos, um radical amino L-lisina carrega 2 (duas) metades de ácido fosfônico alquila, e quando  $A^2$  é o ácido L-glutâmico, o termo fosfonato de ácido glutâmico representa uma combinação de 50 a 90% em peso de ácido carboxílico pirrolidona ácido N-metileno-fosfônico e de 10 a 50% em peso de ácido L-ácido glutâmico ácido difosfônico, expresso na base dos produtos da reação e

B é uma porção de ácido alquilenos fosfônico tendo de 1 a 6 átomos de carbono no grupo alquila e Y é um número inteiro de 1 a 10;

(III) um composto fosfonato da fórmula geral:

T - B

em que B é uma porção contendo fosfonato tendo a fórmula:

$-X - N(W) (ZP_0_3M_2)$

em que X é selecionado a partir de uma porção de hidrocarboneto  $C_2-C_{50}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, opcionalmente substituída por um grupo  $C_1-C_{12}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, (cuja porção e/ou cujo grupo pode ser) opcionalmente substituído por porções de OH, COOH, F, OR' e SR', onde R' é uma porção de hidrocarboneto  $C_1-C_{12}$ , linear, ramificado, cíclico ou aromático, e  $[A-0]_x-A$  em que A é uma porção de hidrocarboneto  $C_2-C_9$  linear, ramificado, cíclico ou aromático e x é um número inteiro de 1 a 200;

Z é uma cadeia de alquilenos  $C_1-C_6$ ;

M é selecionado de H, porções de hidrocarboneto  $C_1-C_{20}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático e de produtos alcalinos, alcalinoterrosos e íons de amônio e a partir de aminas protonadas;

W é selecionado de H,  $ZP_0_3M_2$  e  $[V - N(K)]_N K$ , em que V é selecionado a partir de: uma porção de hidrocarboneto  $C_2-C_{50}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, opcionalmente substituída por grupos  $C_1-C_{12}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático (cujas porções e/ou grupos são) opcionalmente substituídos por porções de OH, COOH, F, OR' ou SR' em que R' é uma porção de hidrocarboneto  $C_1-C_{12}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, e a partir de  $[A - 0]_x-A$  em que A é uma porção de hidrocarboneto  $C_2-C_9$

linear, ramificado, cíclico ou aromáticos e x é um número inteiro de 1 a 200, e

K é  $ZPO_3M_2$  ou H e n é um número inteiro de 0 a 200;

e em que T é uma porção selecionada do grupo:

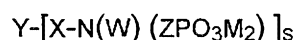
- 5 (i)  $MOOC-X-N(U)-$ ;
- (ii)  $MOOC-C(X^2)_2-N(U)-$ ;
- (iii)  $MOOC-X-S-$ ;
- (iv)  $[X(HO)_{n'}(N-U)_{n''}]_{n'''}-$
- (v)  $U-N(U)-[X-N(U)]_{n''}-$
- 10 (vi)  $D-S-$ ;
- (vii)  $CN-$ ;
- (viii)  $MOOC-X-O-$ ;
- (ix)  $MOOC-C(X^2)_2-O-$ ;
- (x)  $NHR''-$ ; and
- 15 (xi)  $(DCO)_2-N-$ ;

em que M, Z, W e X são como definido acima, U é selecionado a partir de porções de hidrocarboneto  $C_1-C_{12}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, H e  $X-N(W)(ZPO_3M_2)$ ;  $X^2$  é independentemente selecionado de H, porções de hidrocarboneto  $C_1-C_{20}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, 20 opcionalmente substituídas por grupos hidrocarboneto  $C_1-C_{12}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, opcionalmente substituído por OH, COOH,  $R'O$ ,  $R'S$  e/ou porções de  $NH_2$ ;  $n'$ ,  $n''$  e  $n'''$  são independentemente selecionados a partir de números inteiros de 1 a 100, D e  $R''$  são independentemente selecionados a partir de porções de hidrocarboneto  $C_1-C_{50}$  linear, ramificado, 25 cíclico ou aromático, opcionalmente substituído por um grupo  $C_1-C_{12}$  linear, ramificado, cíclico, ou aromáticas, (cuja porção e/ou cujo grupo pode ser) opcionalmente substituído por OH, COOH, F,  $OR'$  e porções  $SR'$ , em que  $R'$  é uma porção de hidrocarboneto  $C_1-C_{12}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático; e  $A'O - [A-O]_xA$  em que A é uma porção de hidrocarboneto  $C_2-C_9$  linear, 30 ramificado, cíclico ou aromáticos, x é um número inteiro de 1 a 200 e  $A'$  é selecionado a partir de uma porção de hidrocarboneto  $C_1-C_{50}$  linear, ramificado, cíclicos ou aromáticos, opcionalmente substituído por um grupo  $C_1-C_{12}$

linear, ramificado, cíclico ou aromático, (cuja porção e/ou grupo pode ser) opcionalmente substituído por OH, COOH, F, OR' e porções SR', em que R' tem o significado dado acima, com a cláusula adicional de que D também pode ser representado por H;

- 5 (IV) compostos de hidrocarboneto linear ou ramificado tendo de 6 a  $2 \cdot 10^6$  átomos de carbono contendo grupos amino substituídos por substituintes de ácido alquilenos fosfônico e/ou -X-N (W) ( $ZPO_3M_2$ ), em relação ao grupo hidrocarboneto, em qualquer terminal ou posições ramificadas em que a proporção molar do substituintes de ácido aminoalquilenos fosfônico ao
- 10 número de átomos de carbono na cadeia de hidrocarboneto está de 2: 1 até 1: 40 em que pelo menos 30% das funcionalidades disponíveis NH foram convertidas em ácido aminoalquilenos fosfônico correspondente, e/ou em grupos substituídos -X-N (W) ( $ZPO_3M_2$ ) e em que a porção alquilenos é selecionada a partir de alquilenos  $C_{1-6}$  e X, W, Z e M tem o mesmo significado
- 15 como dado acima; e

(V) compostos de fosfonato de alquilenos alquilamino tendo a fórmula:



os elementos estruturais tendo o significado a seguir:

- 20 X é selecionado a partir de porções de hidrocarboneto  $C_2-C_{50}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, opcionalmente substituído por um grupo  $C_1-C_{12}$  linear, ramificado, cíclico ou aromática, (cuja metade e/ou grupo pode ser) opcionalmente substituído por OH, COOH, F, OR',  $R^2O[A-O]_x$ , onde  $R^2$  é uma porção de hidrocarboneto  $C_1-C_{50}$  linear, ramificado, cíclico ou
- 25 aromático e SR', em que R' é uma porção de hidrocarboneto  $C_1-C_{50}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, opcionalmente substituída por grupos de hidrocarboneto  $C_1-C_{12}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, (ditas porções e/ou grupos podem ser) opcionalmente substituído por COOH, OH, F, OR' e SR'; e  $[A-O]_x-A$  em que A é uma porção de hidrocarboneto  $C_2-C_9$  linear, ramificado, cíclico ou aromático e x é um número inteiro de 1 a 200;
- 30

Z é uma cadeia de alquilenos  $C_1-C_6$ ;

M é selecionado de H, porções de hidrocarboneto  $C_1-C_{20}$  linear,

ramificado, cíclico ou aromático e de produtos alcalinos, alcalinoterrosos e íons de amônio e de aminas protonadas;

W é selecionado de H,  $ZPO_3M_2$  e  $[V-N(K)]_nK$ , em que V é selecionado a partir de: uma porção de hidrocarboneto  $C_2-C_{50}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, opcionalmente substituído por grupos  $C_1-C_{12}$  lineares, ramificados, cíclicos ou aromáticos (cujas porções e/ou grupos podem ser) opcionalmente substituídos por OH, COOH, F, OR',  $R^2O$   $[A-O]_x$ , em que  $R^2$  é uma porção de hidrocarboneto  $C_1-C_{50}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático e porções SR', e de  $[A-O]_x A$  em que A é uma porção de hidrocarboneto  $C_2-C_9$  linear, ramificado, cíclico ou aromáticos e x é um número inteiro de 1 a 200;

K é  $ZPO_3M_2$  ou H e n é um número inteiro 0 a 200, e

Y é uma porção selecionada a partir de  $NH_2$ ,  $NHR'$ ,  $N(R')_2$ , NH, N, OH, OR', S, SH, S-S em que R' é como definido acima com a ressalva de que, quando Y é OH ou OR', X é, pelo menos, C4 e

s é 1 no caso de Y representar  $NH_2$ ,  $NHR'$ ,  $N(R')_2$ , HS, OR', ou OH; s é 2 no caso de Y representar NH, NR', S ou S-S, e s é 3 no caso de Y representar N.

$\alpha$ -aminoácidos específicos não apropriados para uso dentro dos ácidos fosfônicos reivindicados (II) são: tirosina, triptofano, asparagina, ácido aspártico e serina. Esta cláusula "não adequados" não é aplicável aos ácidos fosfônico (III) como, por exemplo, os representados pelas espécies (III) (ii).

Na definição de A, R, R', M, V, A', U,  $x_2$ , D, e R'', a porção de hidrocarboneto  $C_x-C_y$  linear ou ramificado é de preferivelmente alceno-di-il linear ou ramificado com um comprimento de cadeia respectivo. A porção hidrocarboneto cíclico é preferivelmente  $C_3-C_{10}$ -cicloalceno-di-il. A porção hidrocarboneto aromático, preferivelmente é  $C_6-C_{12}$  - areno-di-il. Quando as porções de hidrocarboneto acima são substituídas, é preferivelmente com alquila linear ou ramificada de um comprimento de cadeia respectivo,  $C_3-C_{10}$ -cicloalquila, ou  $C_6-C_{12}$ -arila. Todos esses grupos podem ser ainda substituídos com os grupos listados com os respectivos símbolos.

Comprimentos de cadeia mais e particularmente preferidos para porções de alcano estão listados com os símbolos específicos. Uma porção cíclica é mais preferida uma porção de ciclo-hexano, no caso de ciclo-hexano-di-il em particular, uma porção de ciclo-hexano-1,4-di-il. Uma porção aromática é preferivelmente fenileno ou fenila, conforme o caso pode ser, para fenileno, 1,4-fenileno é particularmente preferido.

As composições da invenção compreendem um ou mais, de preferência um a cinco, compostos de ácido fosfônico (b).

As composições da invenção compreendem um ou mais, de preferência um a dez, compostos de superfície ativa (a).

As composições de tratamento podem ser usadas, de uma maneira convencional, para aplicação em relação a todos os tipos de superfícies, em particular para limpeza. As aplicações similares podem ser representadas por: lavanderia têxtil; amaciamento de tecidos, branqueamento de tecido, tratamento de superfície rígida; uso doméstico e industrial para lavagem de louça; limpeza de vidro e outras aplicações bem-conhecidas no domínio da tecnologia.

As composições de limpeza compreendem, como constituinte principal, de 99,9% até 40% de um agente ativo de superfície, e de 0,1% a 60% de um composto selecionado de ácido fosfônico amino alquilenos, estes níveis sendo expressos em relação à soma dos constituintes. As composições de limpeza desta invenção freqüentemente contêm ingredientes tensoativos de 2 a 50%, mais preferivelmente de 3 a 40%. O ingrediente de fosfonato aqui na presente pode ser usado, nas composições de tratamento real, em níveis de subaditivos de 0,0001 a 5%, de preferência 0,001 a 2%. O fosfonato exibe, no contexto da composição de limpeza real, funcionalidades de fosfonato convencional, tais como quelante, sequestrante, inibição de escala limiar, dispersante e alvejante de oxigênio de propriedades similares, mas, além disso, pode prover, em parte devido às particularidades estruturais do ingrediente fosfonato essencial, funcionalidades adicionais sinérgicas em relação, por exemplo, a ingredientes opcionais, tais como estéticos, por exemplo perfumes, branqueadores ópticos, corantes e intensificadores catalí-

5 ticos para enzimas, e também para prover estabilidade de armazenamento melhorada para, por exemplo, bactericidas, dessa maneira, permitindo uma reformulação da composição sem afetar adversamente os objetivos de desempenho. O constituinte de fosfonato essencial, de maneira muito importante, pode facilitar imensamente a aceitação ambiental e regulatória das composições de limpeza contidas neste documento.

As composições de limpeza também, opcionalmente, compreendem aditivos convencionais e outros componentes que são utilizados em níveis estabelecidos na técnica e por suas conhecidas funcionalidades.

10 Os agentes ativos de superfície aqui descritos no presente podem ser representados por espécies convencionais selecionadas a partir, por exemplo, de tensoativos catiônicos, aniônicos, não iônicos, anfotéricos e zwitteriônicos e misturas dos mesmos. Exemplos típicos de componentes de detergentes convencionais similares são mencionados. Tensoativos úteis  
15 incluem sulfonatos  $C_{11-20}$  alquil benzenos, sulfato  $C_{10-20}$  de alquila, sulfatos  $C_{12-20}$  de alquil alcóxi contendo, por exemplo, grupos etóxi 1 a 6 e sabões  $C_{10-20}$ . Tensoativos não iônicos apropriados também podem ser representados por óxidos de aminas tendo a fórmula  $R, R', R'' N - > 0$  em que  $R, R', R''$  pode ser alquila tendo de 10 a 18 átomos de carbono. Tensoativos catiônicos  
20 incluem tensoativos de amônio quaternário tais como tensoativos  $C_6-16$  N-alquila ou amônio alquenila.

Composições de limpeza em geral, são bem-conhecidas e têm encontrado aplicações comerciais há muito tempo. Os ingredientes de tais composições são eminentemente bem conhecidos, incluindo parâmetros  
25 quantitativos e qualitativos. Gostaríamos de exemplificar, de forma resumida, algumas das matrizes de composições de tratamento às quais o ingrediente de fosfonato essencial pode ser adicionado. Composição sólida para máquina de lavar louça contendo um tensoativo selecionado a partir de espécies catiônicas, aniônicas, não iônicas e anfotéricas e zwitteriônico e misturas dos  
30 mesmos em um nível de 2 a 40%, um construtor em grande parte em um nível de 5 a 60%. Espécies construtoras apropriadas incluem sais solúveis em água de polifosfatos, silicatos, carbonatos, policarboxilatos, por exemplo,

citratos e sulfatos e misturas dos mesmos, e também espécies insolúveis em água, tais como os construtores do tipo zeólito. A composição de lavagem de louça também pode incluir um alvejante de peróxido (peroxybleach) e um ativador, para esse fim, como TAED (diamina de tetra acetil etileno). Aditivos

5 convencionais e componentes opcionais, incluindo enzimas, proteases e/ou lipases e/ou amilases, agentes reguladores de espuma, supressores de espuma, perfumes, alvejantes ópticos e, possivelmente, agentes de revestimento para ingredientes individuais selecionados. Esses aditivos e ingredientes opcionais são geralmente usados para a sua funcionalidade estabelecida nos níveis estabelecidos na técnica.

Os diversos tipos de composições de limpeza são genericamente bem-conhecidos e têm encontrado aplicação comercial generalizada. Exemplos específicos de composições individuais de acordo com esta invenção estão mencionados abaixo.

15 Detergente de Lavanderia Líquido de uso industrial.

Partes em peso.

|    |                                  |                |
|----|----------------------------------|----------------|
|    | Ácidos graxos C <sub>10-22</sub> | 10             |
|    | Tensoativo não iônico            | 10             |
|    | Tensoativo aniônico              | 15             |
| 20 | Hidróxido de potássio (50%)      | 3              |
|    | Propano-1,2-diol                 | 5              |
|    | Citrato de sódio                 | 5              |
|    | Etanol                           | 5              |
|    | Enzimas                          | 0,2 a 2        |
| 25 | Fosfonato                        | 1 a 3          |
|    | Menores e água                   | saldo para 100 |

Detergente em pó.

Partes em peso

|    |                       |    |
|----|-----------------------|----|
|    | Construtor de Zeólito | 25 |
| 30 | Tensoativo não iônico | 10 |
|    | Tensoativo aniônico   | 10 |
|    | Carbonato de Cálcio   | 10 |

|    |                                                  |                  |
|----|--------------------------------------------------|------------------|
|    | Meta silicato de Sódio                           | 3                |
|    | Percarbonato de Sódio                            | 15               |
|    | TAED                                             | 3                |
|    | Alvejante Óptico                                 | 0,2              |
| 5  | Polivinil pirrolidona                            | 1                |
|    | Carboximetil celulose                            | 2                |
|    | Copolímero Acrílico                              | 2                |
|    | Enzimas                                          | 0,2 a 2          |
|    | Perfumes                                         | 0,2 a 0,4        |
| 10 | Fosfonatos                                       | 0,1 a 2          |
|    | Sulfato de Sódio                                 | saldo até o peso |
|    | <u>Amaciante de tecido.</u>                      |                  |
|    | Partes em peso.                                  |                  |
|    | Ácido Fosfórico                                  | 1                |
| 15 | Cloreto de diestearil dimetil amônio             | 10 a 20          |
|    | Amino estearil etoxilato                         | 1 a 3            |
|    | Cloreto de magnésio (10%)                        | 3                |
|    | Perfume; corante                                 | 0,5              |
|    | Fosfonato                                        | 0,1 a 2          |
| 20 | Água                                             | Saldo para 100   |
|    | <u>Pó de lava-louças automática.</u>             |                  |
|    | Partes em peso.                                  |                  |
|    | Tripolifosfato de Sódio                          | 40               |
| 25 | Tensoativo não iônico (baixa formação de espuma) | 3 a 10           |
|    | Carbonato de Sódio                               | 10               |
|    | Metasilicato de Sódio                            | 3                |
|    | Percarbonato de Sódio                            | 15               |
|    | TAED                                             | 5                |
| 30 | Copolímero Acrílico                              | 2                |
|    | Sulfato de Zinco                                 | 0,1 a 2          |
|    | Enzimas                                          | 0,2 a 2          |

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
|    | Fosfonato                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 0,1 a 2        |
|    | Sulfato de Sódio                                                                                                                                                                                                                                                                           | saldo para 100 |
|    | <u>Limpador de superfície rígida (Industrial).</u>                                                                                                                                                                                                                                         |                |
|    | Partes em peso.                                                                                                                                                                                                                                                                            |                |
| 5  | Hidróxido de Sódio (50%)                                                                                                                                                                                                                                                                   | 40             |
|    | Tensoativo não iônico de baixa formação de espuma 5 a 20                                                                                                                                                                                                                                   |                |
|    | Carbonato de Sódio                                                                                                                                                                                                                                                                         | 2 a 5          |
|    | Fosfonato                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 0,1 a 3        |
| 10 | Água                                                                                                                                                                                                                                                                                       | saldo para 100 |
|    | <u>Limpador de cozinha multiuso</u>                                                                                                                                                                                                                                                        |                |
|    | Partes em peso.                                                                                                                                                                                                                                                                            |                |
|    | Tensoativo não iônico de baixa formação de espuma 2 a 5                                                                                                                                                                                                                                    |                |
| 15 | Hidróxido de Potássio (50%)                                                                                                                                                                                                                                                                | 1 a 3          |
|    | Ácido graxo C10-22                                                                                                                                                                                                                                                                         | 2 a 5          |
|    | Propano-1,2-diol                                                                                                                                                                                                                                                                           | 3 a 5          |
|    | Metasilicato de Sódio                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1 a 2          |
|    | Fosfonato                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 0,1 a 2        |
| 20 | Cor e Perfume                                                                                                                                                                                                                                                                              | 0,1 a 0,5      |
|    | Água                                                                                                                                                                                                                                                                                       | saldo para 100 |
|    | <u>Lavagem de garrafas.</u>                                                                                                                                                                                                                                                                |                |
|    | Partes em peso.                                                                                                                                                                                                                                                                            |                |
|    | Tensoativo não iônico de baixa formação de espuma 5 a 15                                                                                                                                                                                                                                   |                |
| 25 | Ácido Fosfórico (85%)                                                                                                                                                                                                                                                                      | 30 a 40        |
|    | Isopropanol                                                                                                                                                                                                                                                                                | 2 a 5          |
|    | Fosfonato                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 0,5 a 5        |
|    | Água                                                                                                                                                                                                                                                                                       | saldo para 100 |
| 30 | Em um aspecto adicional da invenção, é provido o uso de uma composição, como descrito acima, para o tratamento de superfícies, em particular para a lavagem de tecidos, tratamento de têxteis e de tecidos industriais, tais como o amaciamento, alvejante e acabamento, limpeza especifi- |                |

camente para tratamento de superfície rígida, aplicações lavagem de pratos industrial e de uso doméstico.

Além disso, é fornecido um método para tratar uma superfície compreendendo a etapa de aplicação de uma composição da invenção à-  
5 aquela superfície.

O composto de ácido fosfônico essencial é selecionado a partir dos grupos (I) a (V) mencionados acima de:

(I): aminoácido, em vez de  $\alpha$ , ácidos alquilenos fosfônicos;

(II):  $\alpha$ -aminoácidos de ácido alquilenos fosfônico;

10 (III): compostos de fosfonato contendo um grupo de ácido aminio alquilenos fosfônico, ligado a uma cadeia de hidrocarbonetos, acoplado a uma porção selecionada a partir de 11 estruturas;

(IV): compostos de hidrocarbonetos contendo substituintes de ácido amino alquilenos fosfônico, e

15 (V): ácidos amino alquilenos fosfônicos ligados a um composto de hidrocarboneto contendo uma porção selecionada de N, O ou S.

Espécies apropriadas de aminoácido de alquilenos fosfônico (I) são representadas por:

ácido – 7 – aminoheptanoico;

20 ácido – 6 – aminohexanoico;

ácido – 5 – aminopentanoico;

ácido – 4 – aminobutírico, e

- $\beta$  – alanina;

dessa maneira  $x$  é 2 em cada uma das espécies.

25 Os ácidos de  $\alpha$ -aminoácido alquilenos fosfônicos (II) podem, em modalidades preferidas, ser selecionado a partir de:

-D,L-alanina em que  $y$  é 2;

-L-alanina em que  $y$  é 2;

-L-fenilalanina em que  $y$  é 2;

30 -L-lisina em que  $y$  está de 2 a 4;

-L-arginina em que  $y$  está de 2 a 6;

-L-treonina em que  $y$  é 2;

-L-metionina em que y é 2;

-L-cisteína em que y é 2; e

ácido L-glutâmico em que y é 1 a 2.

Descobriu-se que o ácido L-glutâmico composto de ácido alquilenos fosfônico, tal como é, devido ao desempenho e estabilidade insuficientes, não é adequado para uso no método desta invenção. Dependendo das condições de reação de formação, o ácido L-glutâmico de ácido alquilenos fosfônico resultante da metilenofosfonação de ácido L-glutâmico pode ser representado por uma mistura substancialmente binária contendo, baseada na mistura (100%), a maioria de um ácido mono-metilenos fosfônico derivado de uma pirrolidona substituída por ácido carboxílico, e um nível relativamente menor de um composto de ácido glutâmico de ácido dimetilenos fosfônico. Descobriu-se que, em uma modalidade benéfica o produto da reação frequentemente contém de 50% a 90% do inibidor de escala de ácido N-metilenos fosfônico de ácido carboxílico pirrolidona e de 10% a 50% de composto de bi(ácido alquilenos fosfônico) ácido de ácido L-glutâmico. A soma dos inibidores difosfonato e monofosfonato formados durante a reação com frequência excede 80%, com base no material de partida de ácido glutâmico. A mistura binária pode também ser preparada pela admistura dos compostos de ácido fosfônico preparados individual, separadamente. Em outra execução preferida, a L-lisina transportando um grupo de ácido alquilenos fosfônico acoplado ao (s) radical (is) amino representa não mais de 20% mols da soma de L-lisina transportando um e dois grupos de ácido alquilenos fosfônico acoplados ao (s) radical (is) amino. Em outra execução preferida, a L-lisina de ácido alquilenos fosfônico é representada por uma mistura de L-lisina transportando dois grupos de ácido alquilenos fosfônico acoplados a (di-lisina) e L-lisina de radical amino (s) (individual) carregando quatro grupos de ácido alquilenos fosfônico (tetra lisina), dessa maneira a relação de tetra lisina para di lisina está de 9: 1 a 1: 1, ainda mais preferido 7: 2 a 4: 2.

O composto de fosfonato (III) pode, em modalidades preferidas, pode ser representado por uma porção de fosfonato ligada a uma porção T da fórmula:

- (i)  $\text{MOOC-X-N(U)-}$ ;
- (ii)  $\text{MOOC-C (X}^2\text{)}_2\text{-N (U) -}$ ;
- (iv)  $[\text{X(HO)}_n\text{ (N-U)}_n]_n\text{-}$ ;
- (v)  $\text{U-N(U) - [X-N(U)]}_n\text{-}$ ;
- (viii)  $\text{MOOC-X-O-}$ ;
- (ix)  $\text{MOOC-C (X}^2\text{)}_2\text{-O-}$ ;
- (x)  $\text{NHR ' -}$ ; e
- (xi)  $(\text{DCO})_2\text{-N-}$ .

5

Os compostos de hidrocarbonetos contendo ácidos amino alquilenos fosfônicos (IV) são, em modalidades preferidas, caracterizados por uma relação molar de substituintes de ácido amino alquilenos fosfônicos para átomos de carbono no grupo hidrocarboneto de 2: 1 a 1: 8, mais preferivelmente a partir de 2: 1 a 1: 4. Em modalidades preferidas, o grupo hidrocarboneto contém de 6 a 500000, mais preferivelmente de 6 a 100000 átomos de carbono.

15

Os compostos de ácido amino alquilenos fosfônicos (V) contêm preferivelmente uma porção contendo N e/ou O átomos largamente substituídos ou não substituídos, mais preferivelmente uma porção selecionada de NH, N e OH.

20

M é selecionado de H, porções de hidrocarboneto C1-C20 linear, ramificado, cíclico ou aromático e de álcali, alcalinoterrosos e de íons de amônio e de aminas protonadas.

25

Em mais detalhe, o composto essencial fosfonato aqui no presente pode ser neutralizado, dependendo do grau de alcalinidade/acidez requerido por meio de agentes convencionais, incluindo hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalinoterrosos, amônia e/ou aminas. Aminas benéficas podem ser representadas por alquila, dialquila e tri alquila aminas tendo, por exemplo, de 1 a 20 átomos de carbono no grupo alquila, estando os ditos grupos na configuração em linear e/ou ramificada. Alcanol aminas, tais como aminas de etanol, di- e tri-aminas de etanol podem constituir uma classe preferida de agentes neutralizadores. Alquil aminas cíclicas, tais como ciclo-hexil aminas e morfolina, poliaminas, tais como 1,2-etileno diamina, polietileno imina e polialcóxi mono e poli-aminas também podem ser usadas.

30

Os compostos de ácido fosfônico para uso na disposição inventiva podem ser preparados pela reação de uma ou mais das funções disponíveis N-H do radical amina com ácido fosfórico e formaldeído, na presença de ácido clorídrico, em meio aquoso tendo um pH geralmente inferior a 4 pelo aquecimento daquela mistura de reação, a uma temperatura normalmente superior a 70°C por um tempo suficiente para completar a reação. Este tipo de reação é convencional e bem-conhecida no domínio da tecnologia e exemplos dos novos compostos de fosfonato foram sintetizados, conforme descrito abaixo, através da via de ácido clorídrico.

Em outra abordagem, os compostos de ácido fosfônico podem ser preparados sob exclusão substancial de ácido hidroalogenico e subprodutos e intermediários correspondentes. Especificamente, os ácidos fosfônicos podem ser feitos na presença de não mais de 0,4%, preferivelmente menos de 2000 ppm de ácido hidroalogenico, expresso em relação ao componente de ácido fosfórico (100%) pela reação de ácido fosfórico, uma amina e de formaldeído nas proporções convencionais de reagente na presença de um ácido catalisador tendo um pKa igual ou inferior a 3,1, seguido por recuperação, de uma maneira conhecida, do produto de reação de ácido fosfônico. O catalisador, que é preferivelmente homoganeamente compatível ao meio de reação, isto é, sem precipitação ou fase de separação, pode ser representado por ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido trifluoro acético, ácido trifluoro metano sulfônico, ácido metano sulfônico, ácido oxálico, ácido malônico, ácido p-tolueno sulfônico, ácido naftaleno sulfônico. Em outra variação do método catalítico homogêneo, os compostos de ácido fosfônico também podem ser preparados mediante a substituição do catalisador homogêneo por um heterogêneo, a respeito do meio de reação, catalisador ácido Broensted selecionados a partir de combinações de óxido de metal ácido sólidos, tais como, ou apoiado em um material de veículo, uma resina de troca catiônica compreendendo copolímeros aromáticos funcionalizados de maneira que porções de SO<sub>3</sub>H de enxerto para o grupo aromático e resinas perfluoradas carregando grupos de ácidos carboxílicos e/ou sulfônicos, e um catalisador ácido derivado da interação de um suporte sólido ten-

do um par solitário de elétrons no qual é depositado um ácido orgânico Brønsted ou um composto tendo um sítio de ácido de Lewis.

A síntese de exemplos de compostos de ácido fosfônico da invenção está descrita nos exemplos a seguir.

## 5                    Exemplos

Por toda a seção de exemplos, são usadas as abreviaturas a seguir:

PIBMPA representa bis propil imino (ácido metileno fosfônico).

EIBMPA representa imino etílico bi (ácido metileno fosfônico).

## 10                  (A) Exemplos de sínteses

165,19 g (1 mol) de L-fenil alanina são misturados a uma solução de 164 g (2 mols) de ácido fosfórico em 147,8 g de solução aquosa de ácido clorídrico (1,5 mols) a 37% e 250 cc de água. A mistura é aquecida, sob agitação a 110°C. 180,5 g de uma solução aquosa a 36,6% (2,2 mols) de formaldeído são adicionados durante um período de 110 minutos, enquanto mantendo a temperatura de reação entre 106°C e 107°C. Após a conclusão da adição de formaldeído, a mistura de reação é mantida por um período adicional de 90 minutos, a uma temperatura de 107°C a 108°C. A análise de  $^{31}\text{P}$  NMR do produto bruto mostrou a presença de 68% de L-fenil alanina bi (ácido metileno fosfônico).

131,17 g (1 mol) de L-isoleucina são misturados a uma solução de 164 g (2 mols) de ácido fosforoso em 147,8 g de uma solução aquosa de ácido clorídrico (1,5 mol) a 37% e 150 cc de água. A mistura é aquecida, sob agitação a 110°C. 180,5 g de uma solução aquosa de formaldeído (2,2 moles) a 36,6% são adicionados durante um período de 100 minutos, enquanto mantendo a temperatura de reação a 110°C. Após a conclusão da adição de formaldeído, a mistura de reação é mantida a 110°C por mais 110 minutos. A análise de  $^{31}\text{P}$  NMR do produto bruto mostrou a presença de 69,7% de L-isoleucina bi (ácido metileno fosfônico).

30                  131,17 g (1 mol) de D, L-leucina são misturados a uma solução de 164 g (2 moles) de ácido fosforoso em 147,8 g de solução aquosa de ácido clorídrico (1,5 moles) e 150 cc de água. A mistura é aquecida, sob agita-

ção, a 105°C. 180,5 g de uma solução aquosa de 36,6% de formaldeído (2,2 mols) são adicionados durante um período de 100 minutos, enquanto mantendo a temperatura de reação entre 105°C e 110°C. Após a conclusão da adição de formaldeído, a mistura de reação é mantida a 110°C por mais 60 minutos. <sup>31</sup>P análise NMR do produto bruto mostrou a presença de 69,7% da D, L-leucina bis (ácido metileno fosfônico).

117,15 g (1 mol) de L-valina são misturados a uma solução de 164 g (2 mols) de ácido fosforoso em 147,8 g de ácido clorídrico (1,5 mols) a 37% e 150 g de água. A mistura é aquecida, sob agitação, a 110°C. 180,5 g de formaldeído aquoso (2,2 mols) a 36,6% são adicionados em 85 minutos, enquanto mantendo em temperatura de reação a 107°C. Após a conclusão da adição de formaldeído, a mistura de reação é mantida a 107°C por mais 60 minutos. A análise de <sup>31</sup>P NMR do produto da reação, como é, mostrou a presença de 70,3% de L-valina bi (ácido metileno fosfônico).

85 g (1 mol) de 2-pirrolidona são misturados a uma solução de 164 g (2 mols) de ácido fosforoso em 118,4 g de ácido clorídrico (1,2 mols) a 37% e 100 g de água. A mistura é aquecida, sob agitação, a 100°C. 172,1 g de formaldeído aquoso (2,1 mols) a 36,6% são adicionados durante um período de 135 minutos, enquanto mantendo a temperatura de reação entre 100°C e 114°C. Mediante a conclusão da adição de formaldeído, a mistura de reação é mantida a 110°C por um adicional de 90 minutos. A análise de <sup>31</sup>P NMR do produto da reação, como é, mostrou a presença de 91,2% de ácido 4-amino butanoico bi (ácido metileno fosfônico).

113,1 g (1 mol) de ε-caprolactama são misturados a 164 g (2 mols) de ácido fosforoso em 118,4 g de solução aquosa de ácido clorídrico (1,2 mols) a 37% e 100 g de água. A mistura é aquecida, sob agitação, a 100°C. 172,1 g de formaldeído aquoso (2,1 mols) a 36,6% são adicionados durante um período de 105 minutos, enquanto mantendo a temperatura de reação entre 100°C e 112°C. Mediante a conclusão da adição de formaldeído, a temperatura da mistura de reação é mantida por um período adicional de 75 minutos, a uma temperatura de 110°C. A análise de <sup>31</sup>P NMR do produto da reação mostrou a presença de 89% de ácido 6-amino hexanoico bi

(ácido metileno fosfônico).

92,27 g (0,65 mol) de 2 azociclononanona são misturados a 106,6 g (1,3 mols) de ácido fosfórico em 96,07 g de solução aquosa de ácido clorídrico (0,97 mol) a 37% e 65 g de água. A mistura é aquecida, sob agitação, a 100°C. 114 g de formaldeído aquoso (1,39 mols) a 36,6% são adicionados em 70 minutos, enquanto mantendo a temperatura de reação entre 104°C a 106°C. Mediante a conclusão da adição de formaldeído, a temperatura da mistura de reação é mantida a 107°C por um adicional de 60 minutos. A análise  $^{31}\text{P}$  NMR do produto da reação mostrou a presença de 84% de ácido 8-amino octanoico bi (ácido metileno fosfônico).

89 g (1 mol) de L-alanina são misturados a 164 g (2 moles) de ácido fosforoso em 147,81 g de solução aquosa de ácido clorídrico (1,5 mols) a 37% e 150 g de água. A mistura é aquecida, sob agitação, a 110°C. 180,51 g de formaldeído aquoso (2,2 mols) a 36,6% são depois adicionados durante um período de 120 minutos, enquanto mantendo a temperatura da mistura de reação entre 110°C e 115°C. Mediante a conclusão da adição de formaldeído, a temperatura da mistura de reação é mantida a 106°C por um adicional de 60 minutos. A análise de  $^{31}\text{P}$  NMR do produto da reação mostrou a presença de 77,6% de L-alanina bis (ácido metileno fosfônico).

A arginina foi reagida, de uma forma convencional, com ácido fosforoso e formaldeído na presença de ácido clorídrico. Descobriu-se que a reação bruta estar substancialmente completa, 72,7%, representado por um derivado de bi (ácido alquileno fosfônico). Este produto da reação foi usado nos exemplos de uso.

91,33 g (0,5 mol) de cloridrato de L-lisina são misturados com 164 g (2 mols) de ácido fosforoso em 73,91 g de solução aquosa de ácido clorídrico (0,75 mols) a 37% e 120 g de água. A mistura é aquecida, sob agitação, até 105°C. 180,51 g de formaldeído aquoso (2,2 moles) a 36,6% são adicionados durante um período de 120 minutos, enquanto mantendo a temperatura de reação entre 106°C e 109°C. Após a conclusão da adição de formaldeído, a temperatura da mistura de reação é mantida a 106°C por mais 50 minutos. A análise de  $^{31}\text{P}$  NMR do produto da reação mostrou a

presença de 72,2% 5 de tetra L-lisina (ácido metileno fosfônico) e 14% de ácido 2-amino 6-imino bi (ácido metileno fosfônico) hexanoico. Esta preparação foi usada nos exemplos de uso, sob a denominação "tetrafosfonato".

273,98 g (1,5 mols) de cloridrato de L-lisina são misturados com  
5 369 g (4,5 mols) de ácido fosfórico em 221,72 g de HCl aquoso (2,25 mols) a 37% e 400 g de água. A mistura é aquecida com agitação a 106°C. 404,14 g de formaldeído aquoso (4,95 mols) a 36,6% são adicionados durante um período de 180 minutos, enquanto mantendo a temperatura de reação entre 106 e 112°C. Após a conclusão da adição de formaldeído, a mistura de reação  
10 é aquecida por mais 60 minutos a 110°C. <sup>31</sup>P análise NMR do produto bruto mostra a presença de 52,1% de tetra L-lisina (ácido metileno fosfônico), 19,7% de ácido 2-amino-6-imino bis (ácido metileno fosfônico) hexanoico e 22% do N- Me L-lisina difosfonato. Esta composição corresponde a uma média aproximada de dois grupos ácido fosfônico de metileno por fração L-lisina. Esta preparação foi usada nos exemplos de uso, sob a denominação  
15 "difosfonato".

147,13 g (1 mol) de ácido L-glutâmico são misturados a uma solução de 164 g (2 mols) de ácido fosfórico em 147,8 g de HCl aquoso (1,5 mols) a 37% e 120 ml de água. Esta mistura é aquecida, sob agitação, a  
20 110°C. 180,5 g de formaldeído aquoso (2,2 mols) a 36,6% são adicionados durante um período de 105 minutos, enquanto mantendo a temperatura de reação em torno de 110°C. Mediante a conclusão da adição de formaldeído, a temperatura da mistura de reação é mantida a 110°C por mais 30 minutos. A análise de <sup>31</sup>P NMR do produto da reação mostra a presença de 20,1% do  
25 ácido L-glutâmico bi (ácido metileno fosfônico) e 51,5% de ácido 2-pirrolidona-5-carboxílico ácido N-metileno fosfônico.

173,5 g (1 mol) de 4 - aminometil 1,8 - octano diamina foram misturados sob agitação a 492 g (6 mols) de ácido fosfórico, 413,87 g (4,2 mols) de ácido clorídrico a 37% e 200 ml de água. O resultado da mistura é  
30 aquecido até 110°C. 541,52 g de solução aquosa a 36,6% (6,6 mol) de formaldeído foram adicionados em 300 minutos, enquanto mantendo a temperatura da reação em torno de 113°C. Mediante a conclusão da adição de

formaldeído, a mistura de reação é aquecida por mais 60 minutos a 114°C. A análise de  $^{31}\text{P}$  NMR do produto bruto mostra 93,2% de 4- aminometil - octano 1,8 - hexa diamina (ácido metileno fosfônico).

222,67 g (1 mol com base na unidade de monômero), de polivinil  
 5 formamida (Lupamin 4500 da BASF) a 32,2% p/p foram misturados sob agitação a 164 g (2 mols) de ácido fosfórico, 221,71 g (2,25 mols) de ácido clorídrico a 37% e 50 ml de água. A mistura resultante foi aquecida até 110°C. 168 ml de solução aquosa de (2,2 mol) de formaldeído a 36,6% foram adicionados em 120 minutos, enquanto mantendo a temperatura de reação entre 108 e 110°C. Após a conclusão da adição de formaldeído, a mistura de  
 10 reação foi aquecida por mais 60 minutos a 105°C. A análise de  $^{31}\text{P}$  NMR do produto de reação bruto mostrou a presença de 60% de polivinil amina bi (ácido metileno fosfônico) na mistura do produto reagido.

15 "ácido 6-amino hexanoico PIBMPA" (mistura de mono e bi produto de alquilação)

A pasta fluida 1 é preparada misturando 22,63 g (0,2 moles) de  $\epsilon$ -caprolactama com 50 ml de água e 64 g (0,8 moles) de uma solução de NaOH a 50% em água e aquecida por 3 horas a 100°C. A pasta fluida é preparada pela mistura de 117,3g (0,4 moles) de 96% 3-cloro propil imino bis  
 20 (ácido metileno fosfônico) puro e 150 cc de água. 64 g (0,8 moles) de solução de NaOH a 50% em água diluída até 150 ml com água são adicionados gradualmente a esta suspensão entre 5 e 10°C. A Solução 2 assim obtida é misturada com a Solução 1 entre 8 e 10°C. No final da adição 16 g da solução de NaOH (0,2 mols) a 50% em água são adicionadas antes de aquecer  
 25 a mistura resultante a 105°C por 6 horas. A análise de  $^{31}\text{P}$  NMR da mistura de reação bruta mostra 68% de ácido hexanoico 6 imino bi [3 - imino propil bi (ácido metileno fosfônico)], 15% de ácido hexanoico molar 6-amino propil 3-imino bi (ácido metileno fosfônico) e 9% de imino 3-hidroxipropil molar bi (ácido metileno fosfônico).

30 "Ácido 11-amino undecanoico PIBMPA" (mistura de produto mono e bis alquilação)

A pasta fluida 1 é preparada por uma mistura em temperatura

ambiente de 40,26 g (0,2 mols) de ácido 11-amino undecanoico com 75 ml de água e 64 g (0,8 mols) de uma solução de NaOH 50% em água. A pasta fluida 2 é preparada misturando 117,3 g (0,4 moles) de 96% de 3-cloro propil imino puro bi (ácido metileno fosfônico) e 150 cc de água. A esta pasta fluida, 64 g (0,8 mols) de solução de NaOH a 50% em água diluída para 150 ml com água, são adicionados gradualmente entre 5 e 10°C. A Solução 2 assim obtida é misturada com a pasta fluida 1 entre 8 e 10°C. No final desta adição, 24 g (0,3 mols) de solução de NaOH a 50% em água são adicionadas à mistura de reação, juntamente com 2 g de KI, antes do aquecimento a 90°C por 6 horas. A análise de  $^{31}\text{P}$  NMR da mistura de reação bruta mostra 54% de ácido undecanoico molar 11-imino bi [3 - imino propil bi (ácido metileno fosfônico)] e 16% de ácido undecanoico molar 11-amino propil 3-imino bi (ácido metileno fosfônico).

"2 - (2-amino etóxi) etanol PIBMPA" (mistura de mono e bi produto de alquilação)

A Solução 1 é preparada misturando 21,03 g a temperatura ambiente (0,2 mols) de 2-(2-amino etóxi) etanol com 75 ml de água e 80 g (1 mol) de uma solução de NaOH a 50% em água. A pasta fluida 1 é preparada misturando 117,3 g (0,4 mols) de 3-cloro propil imino bi (ácido metileno fosfônico) puro a 96% e 150 cc de água. A esta pasta fluida 48 g (0,6 moles) de solução de NaOH 50% em água, diluída com 120 ml de água, são adicionadas gradualmente entre 5 e 10°C. A Solução 2 assim obtida é misturada com a Solução 1 entre 8 e 10°C. No final desta adição 16 g (0,2 mols) de solução de NaOH a 50% em água são adicionados e a mistura resultante é aquecida a 90°C durante 5 horas. A análise de  $^{31}\text{P}$  NMR da mistura de reação bruta mostra 55% de 2 - (2-imino etóxi) etanol molar bi [propil 3-imino bis (ácido metileno fosfônico)], 19% de 2 - (2-amino etóxi) etanol propil molar 3-imino bi (ácido metileno fosfônico) e 16% do sal azetidínio molar correspondente.

"Glicina PIBMPA" (mistura de produto mono e bis alquilação)

A Solução 1 é preparada misturando 15,02 g em temperatura ambiente (0,2 mols) de glicina com 75 ml de água e 96 g (1,2 moles) de uma solução de NaOH 50% em água. A pasta fluida 1 é preparada misturando

117,3 g (0,4 moles) de 3-cloro propil imino puro bi (ácido metileno fosfônico) a 96% e 150 cc de água. A estas 48 g (0,6 moles) de pasta fluida de 50% de NaOH em água, diluída até 100 ml com água são gradualmente adicionados entre 5 e 10°C. A solução 2 assim obtida é misturada com a Solução 1 entre 5 e 10°C. No final desta adição, 8 g (0,1 mol) de solução de NaOH a 50% em água são adicionadas à mistura, que é aquecida até 105°C por 5 horas. A análise de  $^{31}\text{P}$  NMR da mistura de reação bruta mostra 67,4% p/p de glicina bi [propil 3-imino bi (ácido metileno fosfônico)]; 2,2% p/p de propil 3 - imino glicina bi (ácido metileno fosfônico) e 3% p/p do sal azetidínio correspondente.

"Imino bis (EIBMPA)" (mistura de mono e bi produto de alquilação)

A Solução 1 é preparada pela mistura entre 5 e 8°C de 111,4 g (0,4 mols) de 2-cloro etil imino bi (ácido de metileno fosfônico) puro a 96%; 300 ml de água e 30 g (0,375 mols) de uma solução de 50% de uma solução de NaOH em água. A solução 2 é preparada pela mistura de 130 g (1,625 mols) de hidróxido de sódio aquoso a 50% com água para obter um volume final de 250 ml. Solução de amônia é preparada pela mistura de 13,6 g (0,8 mols) de solução de amônia a 25% em água com 200 ml de água. As Soluções 1 e 2 são gradualmente adicionadas para a solução de amônia, com boa agitação entre 8 ° e 12 ° C. Esta mistura é aquecida a 80°C por 5 horas. A análise de  $^{31}\text{P}$  NMR da mistura de reação bruta mostra 56,2% p/p de imino bi [etil 2-imino bi (ácido metileno fosfônico)], 22,2% p/p de amino etil 2-imino bi (ácido metileno fosfônico) e 11,8% p/p de nitrilo tri [etil 2-imino bi (ácido metileno fosfônico)].

"Glicina EIBMPA" (mistura de mono e bi produto de alquilação)

Uma solução de glicina é preparada pela mistura a temperatura ambiente de 7,51 g (0,1 mols) de glicina com 30 ml de água e 8 g (0,1 mols) de uma solução de NaOH 50% em água. A pasta fluida 1 é preparada misturando 55,72 g (0,2 moles) de 2-cloro etil imino bis (ácido metileno fosfônico) puro a 96% e 150 cc de água. A esta pasta fluida 15 g (0,1875 mol) de NaOH a 50% em água, diluída até 100ml com água, são gradualmente adicionados entre 5 e 10°C. A Solução 1 é preparada diluindo 53 g (0,6625 mols)

de NaOH a 50% em água até um volume total de 110 ml. A Solução 1 e a pasta fluida 1 são gradualmente adicionadas, sob agitação à solução de glicina entre 8 e 12°C. No final desta adição 4 g (0,25 moles) de uma solução de NaOH a 50% em água são adicionados à mistura que é aquecida até 100°C por 5 horas. A análise de  $^{31}\text{P}$  NMR da mistura de reação bruta mostra 74,5% p/p de glicina bi [etil 2-imino bi (ácido de metileno fosfônico)], 7,1% p/p de etil glicina 2 - imino bi (ácido metileno fosfônico) e 4,8% p/p de etil 2-hidroxi imino bi (ácido metileno fosfônico).

Os benefícios associados às composições de acordo com esta invenção podem ser ilustrados, diretamente e/ou indiretamente, por meio de procedimentos de teste específicos, alguns dos quais estão mostrados nos exemplos de uso a seguir.

#### Exemplos de Uso

A eficácia da dispersão de argila é um parâmetro significativo em muitos tratamentos de superfície, tais como limpeza de têxteis. Esta propriedade é demonstrada com o auxílio do procedimento de teste a seguir.

#### Dispersão da argila.

Este teste é utilizado para determinar e comparar a eficácia dos agentes de fosfonato desta invenção.

A um litro de solução 0,15% p/p do fosfonato selecionado é preparado em água da torneira. O pH da solução é trazido para 11,5 pela adição de solução aquosa de hidróxido de sódio a 50% . Caolin (Ilg) é adicionado e o líquido é agitado, em temperatura ambiente, até que uma suspensão homogênea seja obtida. A suspensão é depois introduzida em um cone Imhoff. Gradualmente, a segunda fase aparece no fundo do cone e seu nível é gravado em intervalos regulares (5, 15, 30, 60 e 120 minutos). O aspecto e a cor das duas fases também foram registrados nos mesmos intervalos. A percentagem de dispersão fornecida pelo produto testado, após 120 minutos, é calculada como a seguir por referência a um teste em branco que não contém um fosfonato.

$$\% \text{ Dispersão} = 100 - (\text{nível da fase do fundo (em ml)} \times 100 / \text{nível da fase do fundo do teste em branco (em ml)}).$$

### Tolerância ao Cálcio

Este teste é usado para medir e comparar a tolerância ao cálcio de compostos de fosfonato. A tolerância ao cálcio é um parâmetro indireto (qualificação), para usar compostos de fosfonato selecionados na presença de grandes níveis de dureza da água, por exemplo, cálcio e magnésio.

Uma solução do produto testado é preparada em 1200 ml de água, de modo a corresponder a uma solução de ácido ativa de 15 ppm em 1320 ml. A solução é aquecida até 60°C e seu pH ajustado para 10 através da adição de uma solução a 50% de hidróxido de sódio. A turbidez é medida com um espectrofotômetro Hach, modelo DR 2000, fabricado pela Hach Company, P.O.Box 389, Loveland, CO 80539, E.U.A. e reportado em unidades de FTU (\*). A concentração de cálcio na solução testada é gradualmente aumentada por incrementos de 200 ppm de cálcio com base na solução testada. Depois de cada adição de cálcio, o pH é ajustado para 10 pela adição de uma solução a 50% de hidróxido de sódio e a turbidez é medida 10 minutos depois da adição de cálcio. Um total de seis adições de solução de cálcio são feitas.

(\*) FTU = Unidades de Turbidez Formazina.

### Remoção de mancha

Este teste é utilizado para determinar e comparar o desempenho da remoção de manchas de formulações de detergente selecionadas.

Uma formulação detergente de base típica é preparada pela mistura de 12 g de C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> de oxo álcool etoxilado com 8 moles de óxido de etileno, 10 g de C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> de ácido graxo de coco, 6 g de trietanolamina, 4 g de 1,2-propanodiol, 15 g de sal de sódio de sulfonato de alquilbenzeno C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> linear, 3 g de etanol e 50 g de água. Os quatro primeiros ingredientes são adicionados na ordem indicada e aquecidos a 50°C até que um líquido uniforme é obtido antes de adicionar os outros ingredientes.

O teste de remoção de manchas é conduzido a 40°C em um tergotômetro usando um litro de água encanada, por lavagem, ao qual são adicionados 5 g de formulação de detergente de base e 50 ppm como ácido ativo do fosfonato testado. Cupons de solo são adicionados ao líquido que é

agitado a 100 rpm durante 30 minutos. Após o ciclo de lavagem, as amostras são enxaguadas com água encanada e secas no forno por 20 minutos a 50°C. A brancura das amostras é medida com o Elrepho 2000, feito por Dacolor de Dietlikon, Suíça. O equipamento é padronizado, de uma forma convencional, com padrões em preto e branco antes da medição das amostras lavadas. O valor cromático de Rz é registrado para cada amostra antes e depois do ciclo de lavagem. A percentagem de remoção de manchas para uma mancha e formulação específicas é calculada como a seguir:

$$\%remoçãomancha = \frac{(Rz_w - Rz_i)}{(100 - Rz_i)} \times 100$$

10                    legenda: % de mancha remoção  
com

Rz<sub>w</sub>        = valor de Rz para a amostra lavada

Rz<sub>i</sub>        = valor de Rz para a amostra n/ao lavada.

#### Procedimento de inibição de escala de carbonato de cálcio

15                    Estes métodos são usados para comparar a capacidade relativa de fosfatos selecionados para inibir a formação de escalas de carbonato de cálcio em, por exemplo, aplicações de lavanderia.

As soluções a seguir são preparadas:

20                    - pH do Tampão: uma solução a 10% de NH<sub>4</sub>Cl em água desionizada é ajustada para pH 9.5 com 25% de solução aquosa de NH<sub>4</sub>OH.

- pH do Tampão: uma solução 10% de NH<sub>4</sub>Cl em água desionizada é ajustado para PH 10,0 com 25% de solução aquosa de NH<sub>4</sub>OH.

25                    - Solução mãe Inibidora 1: uma solução "como é" a 1% de cada inibidor é preparada. Estas soluções contêm 10.000 ppm de inibidor "como está".

- Solução mãe Inibidora 2: uma solução "como é" a 10% de cada inibidor é preparada. Estas soluções contêm 100.000 ppm de inibidor "como está".

30                    Solução de teste de Inibidor 1: pesar rigorosamente 1 g de solução inibidora mãe 1 em uma garrafa de vidro de 100 ml e ajustar para 100 g

com água deionizada. Estas soluções contêm 100 ppm de inibidor "como está".

Solução de teste de Inibidor 2: pesar rigorosamente 1 g de solução inibidora mãe 2 em uma garrafa de vidro de 100 ml e ajustar para 100 g com água deionizada. Estas soluções contêm 100 ppm de inibidor "como está".

- Solução de hidróxido de sódio 2N.

O teste é realizado como a seguir:

em um frasco de vidro de 250 ml são colocados 75 g de 38 ° de água com dureza francesa; níveis apropriados de inibidor mãe ou de soluções de teste correspondentes a 0, 5, 10, 20, 50, 200, 500, 1000, 2500 e 5000 ppm de inibidor "como está" e 5 ml da solução de tampão com pH 9,5. O pH da mistura é ajustado para 10, 11 ou 12 através da adição de 2N de hidróxido de sódio e quantidade apropriada de água deionizada é adicionada para ajustar o peso líquido total para 100 g de solução.

O frasco é imediatamente tampado e colocado em um agitador controlado a 50°C por 20 horas. Depois de 20 horas, os frascos são retirados do agitador e 50 ml da solução quente são filtrados, utilizando uma seringa com um filtro de 0,45 micron. Este filtrado é diluído com 80 ml de água deionizada e estabilizado com 1 ml da solução tampão com pH 10. Cálcio em solução é titulado com uma solução de EDTA a 0,01 M e um eletrodo seletivo de cálcio combinado a um eletrodo de calomelano.

O desempenho do inibidor é calculado da seguinte forma:

$$\% \text{ Inibição de } = \frac{V_i - V_o}{V_2 - V_o} \times \text{Escala}$$

onde:  $V_o$  é o volume da solução de EDTA necessário para o branco

$V_2$  é o volume da solução de EDTA necessário para a inibição de 100% e é determinado através da titulação de uma solução contendo 10 ml da solução mãe inibidora 2 diluída em água deionizada para 100 g de peso total.

$V_i$  é o volume da solução de EDTA necessário para a amostra

de teste.

A estabilização de peróxido é testada como a seguir.

Procedimento de estabilização de peróxido

Em um frasco de vidro de 250 ml preenchido com 200 ml de água deionizada estabilizada a 40°C, adicionar os seguintes ingredientes: 0,4 g de ferro, 35 ppm do estabilizador alvejante testado, 0,53 g de bicarbonato de sódio, 0,42 g de carbonato de sódio, 0,14 g de perborato de sódio tetra-hidratado e 0,06 g de tetra-acetil etileno diamina (TAED). Dissolver os ingredientes na água usando um banho de ultrassom. Após um minuto de tal tratamento o frasco é transferido para o banho-maria regulado a 40°C e as amostras (10 ml cada) são retiradas do frasco de teste 2, 6, 10, 15, 20 e 30 minutos depois. Para estas amostras são adicionados 10 ml de 1 M de iodeto de potássio e 10 ml de ácido sulfúrico 20% aquoso antes de imediata titulação com uma solução padronizada de tiosulfato 0.01N.

Os resultados dos testes foram os seguintes.

Dispersão de argila.

| Tempo<br>(min) | Teste neutron |       | L-Lisina-ph. |       | D,L-Alanina-ph. |       |
|----------------|---------------|-------|--------------|-------|-----------------|-------|
|                | ml (l)        | (2)   | ml(l)        | (2)   | ml (l)          | (2)   |
| 5              | 5,5           |       | 0,1          |       | 0,2             |       |
|                | Branco        | claro | Branco       | turvo | Branco          | turvo |
|                | Amarelo       |       | Amarelo      |       | Amarelo         |       |
| 15             | 5,5           |       | 0,2          |       | 0,4             |       |
|                | Branco        | claro | Branco       | turvo | Branco          | turvo |
|                | Amarelo       |       | Amarelo      |       | Amarelo         |       |
| 30             | 5,5           |       | 0,3          |       | 0,6             |       |
|                | Branco        | claro | Branco       | turvo | Branco          | turvo |
|                | Amarelo       |       | Amarelo      |       | Amarelo         |       |
| 60             | 5             |       | 0,5          |       | 0,9             |       |
|                | Branco        | claro | Branco       | turvo | Branco          | turvo |
|                | Amarelo       |       | Amarelo      |       | Amarelo         |       |
| 120            | 5             |       | 0.8          |       | 1,1             |       |

|                | Branco<br>Amarelo           | claro<br>Amarelo | Branco<br>Amarelo | turvo<br>Amarelo           | Branco<br>Amarelo | turvo<br>Amarelo |
|----------------|-----------------------------|------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|------------------|
| % de dispersão | 0,0                         |                  | 84,0              |                            | 78,0              |                  |
| Tempo (min)    | Hexanoico-ph.<br>ml (1) (2) |                  |                   | Triamina-ph.<br>ml (1) (2) |                   |                  |
| 5              | 0,3                         |                  |                   | 0,2                        |                   |                  |
|                | Branco                      | turvo            |                   | Branco                     | turvo             |                  |
|                | Amarelo                     |                  |                   | Amarelo                    |                   |                  |
| 15             | 0,5                         |                  |                   | 0,4                        |                   |                  |
|                | Branco                      | turvo            |                   | Branco                     | turvo             |                  |
|                | Amarelo                     |                  |                   | Amarelo                    |                   |                  |
| 30             | 0,7                         |                  |                   | 0,5                        |                   |                  |
|                | Branco                      | turvo            |                   | Branco                     | turvo             |                  |
|                | Amarelo                     |                  |                   | Amarelo                    |                   |                  |
| 60             | 0,9                         |                  |                   | 0,9                        |                   |                  |
|                | Branco                      | turvo            |                   | Branco                     | turvo             |                  |
|                | Amarelo                     |                  |                   | Amarelo                    |                   |                  |
| 120            | 1                           |                  |                   | 1                          |                   |                  |
|                | Branco                      | turvo            |                   | Branco                     | turvo             |                  |
|                | Amarelo                     |                  |                   | Amarelo                    |                   |                  |
| % de dispersão | 80,0                        |                  |                   | 83,3                       |                   |                  |

(1) = fase do fundo;

(2) = fase superior;

- L-Lisina-ph. = tetra L-lysina (ácido metileno fosfônico); D,L-Alanina-ph. = D,L-alanina bis (ácido metileno fosfônico); Hexanoico-ph. = ácido Hexanoico 6-imino bis (ácido metileno fosfônico);
- 5 Triamina-ph. = Triaminononana hexa(ácido metileno fosfônico).

## Dispersão de argila

| Tempo (Min) | Teste neutro<br>ml (1) (2) | Ácido hexanoico 6-Amino<br>PIBMPA<br>ml (1) (2) | Glicina PIBMPA<br>ml (1) (2) |
|-------------|----------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------|
| 5           | 6 turvo                    | 0,15 turvo                                      | 0,4 turvo                    |
| 15          | 7 turvo                    | 0,4 turvo                                       | 0,6 turvo                    |
| 30          | 6 turvo                    | 0,55 turvo                                      | 0,9 turvo                    |
| 60          | 6 claro                    | 0,8 turvo                                       | 1,1 turvo                    |
| 120         | 6 claro                    | 1 turvo                                         | 1,2 turvo                    |
| % Dispersão | 0,0                        | 82                                              | 78                           |

| Tempo (Min) | Teste neutro<br>ml (1) (2) | Glicina EIBMPA<br>ml (1) (2) | 2-(2-Amino etóxi)<br>etano] PIBMPA<br>ml (1) (2) |
|-------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------|
| 5           | 6 turvo                    | 0,2 turvo                    | 0,5 turvo                                        |
| 15          | 7 turvo                    | 0,5 turvo                    | 0,75 turvo                                       |
| 30          | 6 turvo                    | 0,7 turvo                    | 1, 0 turvo                                       |
| 60          | 6 claro                    | 1,0 turvo                    | 1, 0 turvo                                       |
| 120         | 6 claro                    | 1,2 turvo                    | 1,4 turvo                                        |
| % Dispersão | 0, 0                       | 78                           | 74                                               |

| Tempo (Min) | Teste neutro<br>ml (1) (2) | Imino bis<br>ml (1) (2) | (EIBMPA) ácido 11-Amino<br>undecanoico PIBMPA<br>ml (1) (2) |
|-------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 5           | 6 turvo                    | 0,2 turvo               | 0,4 turvo                                                   |
| 15          | 7 turvo                    | 0,3 turvo               | 0,7 turvo                                                   |
| 30          | 6 turvo                    | 0,5 turvo               | 1,0 turvo                                                   |
| 60          | 6 claro                    | 0,7 turvo               | 1,2 turvo                                                   |
| 120         | 6 claro                    | 0,9 turvo               | 1,3 turvo                                                   |
| % Dispersão | 0.0                        | 80                      | 71                                                          |

**Inibição de escala de carbonato de cálcio.**

**L-Lisina tetra (ácido metileno fosfônico)**

| Adição de fosfonato<br>Nível de ppm como está | Cálcio<br>escala de carbonato |       |       |
|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------|-------|
|                                               | % de inibição a               |       |       |
|                                               | pH 10                         | pH 11 | pH 12 |
| 0                                             | 17,63                         | 2     | 1,7   |
| 5                                             | 100                           | 24    | 14    |
| 10                                            | 100                           | 57    | 30    |
| 20                                            | 74                            | 75    | 45    |
| 50                                            | 72                            | 86    | 55    |
| 200                                           | 66                            | 68    | 47    |
| 500                                           | 49                            | 59    | 49    |
| 1000                                          | 86                            | 63    | 96    |
| 2500                                          | 97                            | 98    | 95    |
| 5000                                          | 100                           | 99    | 91    |

**Ácido Hexanóico 6-imino bis (ácido metileno fosfônico)**

| Nível de adição de fosfonato<br>ppm como está | % de inibição de escala de carbonato de cálcio |        |        |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|--------|--------|
|                                               | pH 10                                          | pH 11  | pH 12  |
| 0                                             |                                                |        |        |
| 5                                             |                                                |        |        |
| 10                                            |                                                |        |        |
| 20                                            | 39, 83                                         | 1,74   | 1,77   |
| 50                                            | 73,36                                          | 3, 10  | 5, 11  |
| 200                                           | 100,00                                         | 13, 60 | 13, 81 |
| 500                                           | 80,77                                          | 86, 54 | 80,80  |
| 1000                                          | 100,00                                         | 88,31  | 81,36  |
| 2500                                          | 100,00                                         | 92, 17 | 82, 05 |
| 5000                                          | 100,00                                         | 99,20  | 83, 55 |

**D,L- Alanina bis(ácido metileno fosfônico)**

| Nível de adição de fosfonato<br>ppm como está | % de inibição de escala de carbonato de cálcio |        |        |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|--------|--------|
|                                               | pH 10                                          | pH 11  | pH 12  |
| 0                                             | 28,40                                          | 2,00   | 1,70   |
| 5                                             | 66, 80                                         | 4,30   | 3, 00  |
| 10                                            | 96,20                                          | 3, 00  | 3,20   |
| 20                                            | 97, 80                                         | 6, 00  | 10,50  |
| 50                                            | 95, 30                                         | 82, 30 | 36, 30 |
| 200                                           | 100,00                                         | 76, 80 | 76, 10 |
| 500                                           | 95, 40                                         | 80,00  | 76, 4  |
| 1000                                          | 98, 00                                         | 94, 80 | 72,70  |
| 2500                                          | 96, 00                                         | 91, 00 | 85,50  |
| 5000                                          | 71,00                                          | 96, 00 | 90, 40 |

**Triaminononana hex(ácido metileno fosfônico)**

| Nível de adição de fosfonato<br>ppm como está | % de inibição de incrustação de carbonato<br>de cálcio a |       |       |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------|-------|
|                                               | pH 10                                                    | pH 11 | pH 12 |
| 0                                             | 57,00                                                    | 17,00 | 2,00  |
| 5                                             | 96,00                                                    | 8,00  | 9,00  |
| 10                                            | 100,00                                                   | 10,00 | 11,00 |
| 20                                            | 93,00                                                    | 57,00 | 20,00 |
| 50                                            | 92,00                                                    | 79,00 | 34,00 |
| 200                                           | 89,00                                                    | 67,00 | 51,00 |
| 500                                           | 83,00                                                    | 55,00 | 27,00 |
| 1000                                          | 70,00                                                    | 37,00 | 61,00 |
| 2500                                          | 75,00                                                    | 82,00 | 80,00 |
| 5000                                          | 85,00                                                    | 82,00 | 80,00 |

**Exemplo II**

- |                      |              |
|----------------------|--------------|
| 1. 2-aminoetóxi      | 2 ppm        |
| etanol PIBMPA        | escala total |
| 2. ácido 11-amino    | 2 ppm        |
| undecanóico PIBMPA   | escala total |
| 3. Glicina PIBMPA    | 2 ppm        |
|                      | escala total |
| 4. 6-Amino hexanoico | 2 ppm        |

**Tolerância ao Ca em água deionizada a 60°C e pH 10**

| Produtos testados a 15 ppm<br>ácido ativo em 1320 ml | Ca <sup>+2</sup> adicio-<br>nado (ppm) | Turbidade<br>(FTU) | Aparência<br>após<br>adição |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|-----------------------------|
| Hexa Triaminononana (áci-<br>do metileno fosfônico)  | 0                                      | 0,8                | Claro                       |
|                                                      | 200                                    |                    | si. turvo                   |
|                                                      | 400                                    | 8                  | si. turvo                   |
|                                                      | 600                                    | 8                  | si. turvo                   |

| Produtos testados a 15 ppm<br>ácido ativo em 1320 ml        | Ca <sup>+2</sup> adicio-<br>nado (ppm) | Turbidade<br>(FTU) | Aparência após<br>adição |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------------|
|                                                             | 800                                    | 9                  | si. turvo                |
|                                                             | 1000                                   | 7                  | si. turvo                |
|                                                             | 1200                                   | 7                  | si. turvo                |
| Tetra L-Lisina (ácido metile-<br>no fosfônico)              | 0                                      | 0 9                | claro                    |
|                                                             | 200                                    |                    | si. turvo                |
|                                                             | 400                                    | 10                 | si. turvo                |
|                                                             | 600                                    | 10                 | si. turvo                |
|                                                             | 800                                    | 10                 | si. turvo                |
|                                                             | 1000                                   | 10                 | si. turvo                |
|                                                             | 1200                                   | 10                 | si. turvo                |
| D, L-Alanina bis (ácido meti-<br>leno fosfônico)            | 0                                      | 0 0                | claro claro              |
|                                                             | 200                                    |                    |                          |
|                                                             | 400                                    | 0                  | claro                    |
|                                                             | 600                                    | 0                  | claro                    |
|                                                             | 800                                    | 0                  | claro                    |
|                                                             | 1000                                   | 0                  | claro                    |
|                                                             | 1200                                   | 0                  | claro                    |
| Ácido Hexanoico 6-imino<br>Bi (ácido metileno<br>Fosfônico) | 0                                      | 0                  | claro                    |
|                                                             | 200                                    | 0                  | claro                    |
|                                                             | 600                                    | 0                  | claro                    |
|                                                             | 800                                    | 0                  | claro                    |
|                                                             | 1000                                   | 0                  | claro                    |

| Produtos testados a 15 ppm<br>ácido ativo em 1320 ml | Ca <sup>+2</sup> adicio-<br>nado (ppm) | Turbidade<br>(FTU) | Aparência após<br>adição |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------------|
|                                                      | 1200                                   | 0                  | claro                    |

Propriedade de remoção de mancha% de remoção de manchas  
com manchas de teste (\*)

| Base | Detergente          | Chá   | Oleo  | Argila | Grama    | Vinho |
|------|---------------------|-------|-------|--------|----------|-------|
|      |                     | 10020 | 10050 | 10055  | EMPA 164 | 10031 |
| Base | detergente neutro   | 26,3  | 44,2  | 51,3   | 14,5     | 51"   |
| + 50 | ppm L-lisina-ph     | 37,6  | 58    | 52,5   | 14,9     | 54,2  |
| + 50 | ppm Hexanoico-ph.   | 30,2  | 44,1  | 51     | 12,9     | 53    |
| + 50 | ppm D,L-Alanina-ph. | 32    | 47    | 53,6   | 14,7     | 54,2  |
| + 50 | ppm Triamina-ph.    | 29,5  | 46,6  | 46     | 16       | 51,7  |

(\*) Todas as amostras de teste são "WFK" exceto a "EMPA 164".

5

Resultados de testes adicionais são como a seguir.

**Inibição de escala de carbonato de cálcio**

**6-Aminoácido hexanoico PIBMPA**

| Nível de adição de fosfonato<br>ppm como está | % de inibição de incrustação de carbonato de<br>cálcio a |       |       |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------|-------|
|                                               | pH 10                                                    | pH 11 | pH 12 |
| 0                                             | 6,9                                                      | 6,75  | 5,7   |
| 1                                             | 49,3                                                     | 6,0   | 11,3  |
| 5                                             | 63,9                                                     | 6,5   | 11,4  |
| 10                                            | 100                                                      | 10    | 11,4  |
| 20                                            | 100                                                      | 26,1  | 25,9  |
| 50                                            | 100                                                      | 63,4  | 46,9  |
| 200                                           | 100                                                      | 86,6  | 67,6  |
| 500                                           | 100                                                      | 100   | 61,7  |
| 1000                                          | 100                                                      | 100   | 99    |
| 2500                                          | 100                                                      | 100   | 100   |
| 5000                                          | 100                                                      | 100   | 97,3  |

Glicina PIBMPA

| Nível de adição de fosfonato<br>ppm como está | % de inibição de incrustação de carbonato de cálcio a |       |      |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------|------|
|                                               | pH 10                                                 | pH 11 | pH12 |
| 0                                             | 4,9                                                   | 6,2   | 2,0  |
| 1                                             | 36,3                                                  | 2,8   | 4,2  |
| 5                                             | 63,9                                                  | 1,4   | 1,4  |
| 10                                            | 95,3                                                  | 15,4  | 17,4 |
| 20                                            | 96                                                    | 27,3  | 23,8 |
| 50                                            | 98,6                                                  | 83,3  | 51,4 |
| 200                                           | 98,8                                                  | 78,4  | 60,6 |
| 500                                           | 91,3                                                  | 74    | 52,2 |
| 1000                                          | 84,3                                                  | 96    | 96,1 |
| 2500                                          | 82,5                                                  | 96,8  | 90,4 |
| 5000                                          | 92,3                                                  | 95,3  | 81,5 |

Imino bi (EIBMPA)

| Nível de adição de fosfonato<br>ppm como está | % de inibição de escala de carbonato de cálcio a |       |       |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------|-------|
|                                               | pH 10                                            | pH 11 | pH 12 |
| 0                                             | 8,8                                              | 2,0   | 1,8   |
| 1                                             | 13,9                                             | 1,8   | 1,7   |
| 5                                             | 78,3                                             | 4,4   | 17,1  |
| 10                                            | 70,8                                             | 3,7   | 16,6  |
| 20                                            | 100                                              | 25,6  | 16,9  |
| 50                                            | 100                                              | 61,3  | 52,7  |
| 200                                           | 87,1                                             | 90,6  | 61,2  |
| 500                                           | 71,4                                             | 84,4  | 52,7  |
| 1000                                          | 75,5                                             | 84,1  | 75,7  |
| 2500                                          | 91,3                                             | 63,5  | 71,9  |
| 5000                                          | 82,4                                             | 91,6  | 62,0  |

## 2-2-Amino etóxi) etanol PIBMPA

| Nível de adição de fosfonato<br>ppm como está | % de inibição de incrustação de carbonato de cálcio a |       |       |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------|-------|
|                                               | pH 10                                                 | pH 11 | pH 12 |
| 0                                             | 53,1                                                  | 7,9   | 9,9   |
| 1                                             | 53,6                                                  | 2,8   | 3,0   |
| 5                                             | 54,5                                                  | 14,5  | 11,6  |
| 10                                            | 100                                                   | 7,4   | 12,9  |
| 20                                            | 100                                                   | 16,0  | 34,4  |
| 50                                            | 100                                                   | 17,2  | 34,3  |
| 200                                           | 100                                                   | 97,6  | 31,9  |
| 500                                           | 100                                                   | 88,1  | 65,5  |
| 1000                                          | 100                                                   | 97    | 86,8  |
| 2500                                          | 100                                                   | 100   | 100   |
| 5000                                          | 100                                                   | 100   | 100   |

## 11-Aminoácido undecanoico PIBMPA

| Nível de adição de fosfonato<br>ppm como está | % de inibição de incrustação de carbonato de cálcio a |       |       |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------|-------|
|                                               | pH 10                                                 | pH 11 | pH 12 |
| 0                                             | 40,7                                                  | 1,7   | 2,0   |
| 1                                             | 55,1                                                  | 2,1   | 2,1   |
| 5                                             | 66,7                                                  | 5,9   | 8,7   |
| 10                                            | 100                                                   | 8,6   | 11,3  |
| 20                                            | 100                                                   | 18,9  | 15,9  |
| 50                                            | 100                                                   | 47,6  | 39,8  |
| 200                                           | 100                                                   | 62,8  | 51,5  |
| 500                                           | 90,8                                                  | 70,0  | 59,6  |
| 1000                                          | 78,1                                                  | 56,0  | 46,7  |
| 2500                                          | 57,1                                                  | 84,0  | 30,4  |
| 5000                                          | 82,7                                                  | 44,5  | 84,0  |

### **Propriedades de remoção de manchas**

#### **% de remoção de manchas com manchas de teste**

|                                              | Chá  | Óleo | Argila | Gramma | Vinho |
|----------------------------------------------|------|------|--------|--------|-------|
| <b><u>Detergente de Base</u></b>             |      |      |        |        |       |
| Detergente de base neutro                    | 14,7 | 30,2 | 47,1   | 11,1   | 51,8  |
| + 100 ppm Dequest 2016                       | 28,9 | 32,7 | 47,8   | 13,2   | 57,0  |
| + 100 ppm Dequest 2066                       | 22,0 | 31,7 | 47,2   | 12,8   | 56,4  |
| + 100 ppm ácido 6-amino hexa-nóico PIBMPA    | 18,9 | 36,2 | 49,8   | 12,7   | 56,0  |
| + 100 ppm Glicina PIBMPA                     | 21,5 | 33,8 | 46,8   | 14,1   | 56,4  |
| + 100 ppm Imino bis (EIBMPA)                 | 21,1 | 30,2 | 45,9   | 13,3   | 58,1  |
| + 100 ppm 2-(2-aminoetoxi) eta-nol PIBMPA    | 19,1 | 35,0 | 48,3   | 13,0   | 54,5  |
| + 100 ppm ácido 11-amino unde-canoico PIBMPA | 19,7 | 32,1 | 50,3   | 12,5   | 54,3  |

### **Propriedades de estabilização de peróxido**

| Fosfonato testado     | Tempo (min) | % oxigênio ativo remanescente |
|-----------------------|-------------|-------------------------------|
| Nenhum                | 0           | 100                           |
|                       | 2           | 92                            |
|                       | 6           | 80                            |
|                       | 10          | 71                            |
|                       | 15          | 61                            |
|                       | 20          | 53                            |
|                       | 30          | 43                            |
| + 35 ppm Dequest 2066 | 0           | 100                           |
|                       | 2           | 100                           |
|                       | 6           | 99                            |
|                       | 10          | 97                            |

| Fosfonato testado                         | Tempo<br>(min) | % oxigênio ativo remanescente |
|-------------------------------------------|----------------|-------------------------------|
|                                           | 15             | 95                            |
|                                           | 20             | 94                            |
|                                           | 30             | 90                            |
| +45,5 ppm ácido 6-amino hexa-nóico PIBMPA | 0              | 100                           |
|                                           | 2              | 88                            |
|                                           | 6              | 83                            |
|                                           | 10             | 79                            |
|                                           | 15             | 73                            |
|                                           | 20             | 71                            |
|                                           | 30             | 67                            |
| +35 ppm Imino bi(EIBMPA)                  | 0              | 100                           |
|                                           | 2              | 100                           |
|                                           | 6              | 93                            |
|                                           | 10             | 91                            |
|                                           | 15             | 91                            |
|                                           | 20             | 90                            |
|                                           | 30             | 89                            |
| +17.5 ppm Imino bi (EIBMPA)               | 0              | 100                           |
|                                           | 2              | 100                           |
|                                           | 6              | 97                            |
|                                           | 10             | 96                            |
|                                           | 15             | 96                            |
|                                           | 20             | 94                            |
|                                           | 30             | 94                            |
| +35 ppm Glicina EIBMPA                    | 0              | 100                           |
|                                           | 2              | 99                            |
|                                           | 6              | 98                            |
|                                           | 10             | 96                            |

| Fosfonato testado | Tempo<br>(min) | % oxigênio ativo remanescente |
|-------------------|----------------|-------------------------------|
| -                 | 15             | 92                            |
| -                 | 20             | 89                            |
| -                 | 30             | 86                            |

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de tratamento de superfície que compreende um agente ativo de superfície, e, opcionalmente, componentes adicionais e aditivos, caracterizada pelo fato de que a composição compreende:

5 (a) de 99,9 a 40% em peso (com base na soma de (a) e (b)) de um agente ativo de superfície; e

(b) de 0,1 a 60% em peso (com base na soma de (a) e (b)) de um composto de ácido fosfônico selecionado do grupo de:

10 ácidos aquileno fosfônicos de aminoácidos tendo a fórmula  $A^2-B_y$

em que  $A^2$  tem a fórmula

$HOOC-C(NH_2)(R)(R')$

15 em que R e R' são independentemente selecionados a partir de porções de hidrocarboneto  $C_1-C_{20}$  linear, ramificado, cíclico ou aromático, opcionalmente substituído por grupos de hidrocarboneto  $C_1-C_{12}$  linear, ramificado, cíclico ou aromáticos, eventualmente substituído por OH,  $NH_2$  e/ou  $COOH$ , e um entre R ou R' pode ser hidrogênio,

com a exclusão de:

20 compostos em que R e/ou R' são porções ricas em elétrons contendo, pelo menos, um só par de elétrons, cuja porção está diretamente ligada a uma porção aromática por uma ligação covalente, ou aromáticos em que pelo menos um dos átomos de carbono foi substituído por um heteroátomo, e compostos, no caso em que R é  $-C(X)(R'')(R''')$ , e R', R'' e R''' são hidrogênio em que X é um grupo de retirada de elétrons selecionado de  $NO_2$ , CN,  $COOH$ ,  $SO_3H$ , OH e halogênio, e

25 com a ressalva adicional de que, quando:

$A^2$  é L-lisina, pelo menos, um radical L-lisina amino que carrega de 2 (duas) porções de ácido alquilenos fosfônico e, quando

30  $A^2$  é ácido L-glutâmico, o termo fosfonato de ácido glutâmico representa uma combinação de 50 a 90% em peso de ácido carboxílico pirrolidona ácido N-metileno fosfônico, e de 10 a 50% em peso de ácido L-glutâmico ácido difosfônico, expresso com base

dos produtos da reação; e

B é uma porção de ácido alquilenos fosfônico tendo de 1 a 6 átomos de carbono no grupo alquila e Y é um número inteiro na faixa de 1 a 10.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que A<sup>2</sup> é L-lisina, em que a L-lisina carregando um grupo ácido alquilenos fosfônico ligado a radical(is) amino representa não mais que 20% dos moles da soma de L-lisina carregando um e dois grupos de ácido alquilenos fosfônicos ligados aos radicais de amina.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que A<sup>2</sup> é L-lisina, em que o ácido L-lisina alquilenos fosfônico é representado por uma mistura de L-lisina carregando dois grupos de ácido alquilenos fosfônicos ligados aos radicais amino (bi lisina) e L-lisina com quatro grupos de ácido alquilenos fosfônicos (tetra lisina), em que a proporção de peso da tetra lisina para a bi lisina está de 9:1 a 1:1.

4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o agente tensoativo, é selecionado do grupo de surfactantes catiônicos, não iônicos, aniônicos, anfotéricos, zwitteriônicos e misturas dos mesmos, e está presente em um nível de 2 a 40% em peso (com base na composição total).

5. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o composto de ácido fosfônico é selecionado do grupo (II), A<sup>2</sup> é

- D,L-alanina, e y é 2;
- L-alanina, e y é 2;
- L-fenilalanina, e y é 2;
- L-lisina e y está na faixa de 2 a 4;
- L-arginina, e y está na faixa de 2 a 6;
- L-treonina, e y é 2;
- L-metionina e y é 2;
- L-cisteína, e y é 2 e
- ácido L-glutâmico, e y é de 1 a 2.

6. Composição de tratamento granular de acordo com qualquer

uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que contém um builder de detergente em um nível de 2 a 60% em peso (com base na composição total).

5        7. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que os ingredientes tensoativos representam de 2 a 50% em peso (com base na composição total).

10       8. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que os ingredientes tensoativos representam de 3 a 40% em peso (com base na composição total) e o ingrediente fosfonato representa 0,1 a 5% em peso (com base na composição total).

9. Uso de uma composição como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que é para o tratamento de superfície.

15       10. Uso de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que é em lavanderia têxtil, tratamento de têxteis e têxteis industriais, tratamento de superfície rígida, aplicações de lavadora de louça residencial e industrial.

20       11. Método para tratar uma superfície, caracterizado pelo fato de que compreende a etapa de aplicação de uma composição como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.