

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 100.532

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

EPÍGRAFE: "COMPOSIÇÃO DETERGENTE LÍQUIDA AQUOSA VISCO-ELÁSTICA LINEAR PARA MÁQUINAS AUTOMÁTICAS DE LAVAR LOUÇA, CONTENDO UM ESPESANTE DO TIPO DO ÁCIDO POLIACRÍLICO DE LIGAÇÃO CRUZADA"

INVENTORES: MAKARAND SHEVADE, NAGARAJ SHRIPAD DIXIT e DIVAKER KENKARE, residentes nos estados Unidos da América do Norte

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

Estados Unidos da América do Norte, em 8 de Novembro de 1991, sob o no.7/789,565

100 532



"COMPOSIÇÃO DETERGENTE LÍQUIDA AQUOSA VISCOELÁSTICA LINEAR PARA MÁQUINAS AUTOMÁTICAS DE LAVAR LOUÇA, CONTENDO UM ESPESANTE DO TIPO DO ÁCIDO POLIACRÍLICO DE LIGAÇÃO CRUZADA"

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento refere-se a uma composição detergente para máquinas automáticas de lavar loiça, a qual é formulada como um produto linear viscoelástico, pseudoplástico, aquoso de tipo gel que apresenta uma estabilidade física excepcionalmente boa, um fraco resíduo em garrafa, um fraca perda em copo e melhores características de limpeza. O comportamento pseudoplástico e viscoelástico linear são obtidos por incorporação de um agente espessante do tipo ácido poliacrílico de elevado peso molecular de ligações cruzadas. As relações em peso de potássio para sódio de pelo menos 1/2 minimizam a quantidade de partículas sólidas não dissolvidas, de modo a contribuírem adicionalmente para a estabilidade e derramabilidade. O controlo da incorporação de bolhas de ar tem a função de fornecer ao produto uma massa volúmica de 1,35 a 1,40 g/cm³, o que corresponde aproximadamente à densidade da fase líquida. O ácido esteárico ou qualquer outro ácido gordo melhoram ainda mais a estabilidade física.

Antecedentes do Invento

As composições detergentes líquidas para máquinas automáticas de lavar loiça, aquosas e não-aquosas, têm recentemente recebido muita atenção, e os produtos aquosos obtiveram uma certa popularidade comercial.

A aceitação e popularidade das formulações líquidas, quando comparadas com os produtos em pó mais convencionais, resultam da conveniência e rendimento dos produtos líquidos. No entanto, mesmo as melhores das formulações líquidas correntemente disponíveis sofrem ainda de dois grandes problemas: instabilidade de fase do produto e resíduo na garrafa, e com alguma frequência, fuga do produto do copo alimentador da máquina automática de lavar loiça.

Patentes relevantes e representativas nesta área são: Rek, Patente Norte Americana 4.556.504; Bush, et al., Patente Norte Americana 4.226.736; Ulrich, Patente Norte Americana 4.431.559; Sabatelli, Patente Norte Americana 4.147.650; Paucot, Patente Norte Americana 4.079.015; Leikhem, Patente Norte Americana 4.116.849; Milora, Patente Norte Americana 4.521.332; Jones, Patente Norte Americana 4.597.889; Heile, Patente Norte Americana 4.512.908; Laitem, Patente Norte Americana 4.753.748; Sabatelli, Patente Norte Americana 3.579.455; Hynam, Patente Norte Americana 3.684.722: outras patentes relativas a composições detergentes tornadas mais espessas são a Patente Norte Americana 3.985.668; Patentes Britânicas GB 2.116.199A e GB 240.450A; Patente Norte Americana 4.511.487; Patente Norte Americana 4.752.409 (Drapier, et al.); Patente Norte Americana 4.801.395 (Drapier, et al.); Patente Norte Americana 4.801.395 (Drapier, et al.).

O presente invento proporciona uma solução para os problemas anteriores.

Breve Descrição dos Desenhos

As Figuras 1 a 13 são reogramas, onde estão traçados os módulos elásticos G' e o módulo viscoso G'' em função da tensão aplicada, para as composições do Exemplo 1, Formulações A, C, D, G, J, H, I e K, Exemplo 2, A e B, Exemplo 3, L e M e Exemplo Comparativo 1, respectivamente.

Sumário do Invento

De acordo com o presente invento, proporciona-se uma nova composição detergente líquida aquosa para máquinas automáticas de lavar loiça. A composição é caracterizada pelo seu comportamento viscoelástico linear, pela sua estabilidade indefinida contra a separação de fase ou assentamento de partículas dissolvidas ou suspensas, baixos níveis de resíduo na garrafa, densidade aparente relativamente elevada e ausência de água livre ou não ligada. Esta combinação única de propriedades é obtida em virtude da incorporação na mistura aquosa de um agente tensio-activo detergente para lavagem de loiça, de sal(is) formadores de detergente de metais alcalinos e de um composto de lixívia de cloro, de uma quantidade eficaz mas pequena de um agente espessante do tipo do ácido poliacrílico de ligações cruzadas de alto peso molecular, de uma quantidade estabilizante física de um seu ácido ou sal gordo de cadeia comprida, e de uma fonte de iões de potássio para proporcionar uma relação de peso de potássio/sódio dentro da gama de 1:2 a 45:1, de tal modo que praticamente todos os sais formadores de detergente e outros aditivos detergentes normalmente sólidos que estejam presentes na composição estão-no dissolvidos na fase aquosa. As composições são ainda

caracterizadas por uma densidade aparente de pelo menos $1,26 \text{ g/cm}^3$, tal que a densidade da fase polimérica e a densidade da fase aquosa (contínua) sejam aproximadamente iguais.

Descrição Pormenorizada dos Modelos de Realização Preferidos

As composições deste invento são líquidos aquosos que contêm vários ingredientes activos purificadores, adjuvantes de detergentes, agentes estruturantes e espessantes e componentes estabilizantes, embora alguns ingredientes possam servir para mais do que uma destas funções.

As características vantajosas das composições deste invento, incluindo a estabilidade física, baixo resíduo na garrafa, e elevado rendimento de limpeza, por exemplo, mancha-mento e formação de película reduzidos, remoção de resíduos sujos, etc, e uma estética superior, são atribuídas, pensa-se, a vários factores interrelacionados, tais como o baixo conteúdo de sólidos, i.e. conteúdo de partículas não dissolvidas, densidade do produto e reologia viscoelástica linear. Estes factores estão, por sua vez, dependentes de vários componentes composicionais críticos das formulações, nomeadamente, (1) a inclusão de uma quantidade eficaz espessante de agente espessante polimérico com uma elevada capacidade de absorção de água, exemplificada por um ácido poliacrílico de ligações cruzadas de elevado peso molecular, (2) inclusão de uma quantidade estabilizante física de um ácido gordo de cadeia comprida ou de um seu sal, (3) relação de peso do ião de potássio para o ião de sódio K/Na dentro da gama de 1:2 a 45:1, especialmente de 1:1 a 3:1, e (4) uma densidade aparente de produto de pelo menos $1,26 \text{ g/cm}^3$, tal que a densidade aparente e a densidade de fase líquida são as mesmas.

Os agentes espessantes poliméricos contribuem para a reologia viscoelástica linear das composições do invento. Como referido aqui, "viscoelástico linear" ou viscoelasticidade linear" significa que os módulos (G'') viscosos (perda) são praticamente independentes da tensão, pelo menos dentro de uma gama de tensões aplicadas de 0-50%, e com maior preferência dentro de uma gama de tensões de 80%. Mais concretamente, uma composição é considerada como sendo viscoelástica linear para fins deste invento, se na gama de tensões de 0-50%, os módulos elásticos G' tiverem um valor mínimo de 100 dines/cm², de preferência de pelo menos 250 dines/cm², e se variarem menos do que 500 dines/cm², de preferência menos do que 300 dines/cm², especialmente e de preferência menos do que 100 dines/cm². De preferência, o valor mínimo de G' e a variação máxima de G' aplica-se sobre a gama de tensões de 0 a 80%. Tipicamente, a variação em perda dos módulos G'' será menor do que a de G' . Como característica adicional das composições viscoelásticas linear preferidas, a relação de G''/G' ($\tan \delta$) é menor do que 1, de preferência é menor do que 0,8, mas maior do que 0,05, de preferência maior do que 0,2, pelo menos na gama de tensões de 0 a 50%, e de preferência na gama de tensões de 0 a 80%. Note-se que a tensão em % é a tensão de corte x 100.

A título de explicação complementar, o módulo elástico G' (armazenagem) é uma medida da energia armazenada e recuperada, quando se aplica uma tensão à composição, ao passo que o módulo viscoso G'' (perda) é uma medida da quantidade de energia dissipada como calor, quando se aplica a tensão. Por isso, um valor de $\tan \delta$,

$$0,05 < \tan \delta < 1,$$

de preferência

$$0,2 < \tan \delta < 0,8$$

significa que as composições reterão uma quantidade de energia suficiente quando uma força ou tensão lhes é aplicada, pelo menos segundo um valor esperado para produtos deste tipo, por exemplo, quando deitados da garrafa ou agitados dentro da mesma, ou armazenados no copo alimentador de detergente para máquina de lavar loiça, para retornarem ao seu estado anterior quando a força ou tensão é retirada. As composições com valores de $\tan \delta$ dentro destes valores possuirão, por isso, também uma elevada propriedade de coesão, nomeadamente, quando uma força ou tensão de corte lhes é aplicada a uma sua parte, para provocar o seu escoamento, então as partes envolventes seguí-la-ão. Como resultado desta coesão das composições viscoelásticas lineares em causa, estas fluirão prontamente e de forma uniforme e homogênea a partir da garrafa, quando esta é posta em posição inclinada, contribuindo por isso para a estabilidade física (fase) da formulação e para o baixo resíduo em garrafa (pequena perda de produto na garrafa), o que caracteriza as composições do invento. A propriedade viscoelástica linear também contribui para uma melhor estabilidade física contra a separação de fase de quaisquer partículas suspensas não dissolvidas, por proporcionamento de uma determinada resistência ao movimento das partículas, devido à tensão exercida por uma partícula sobre o meio fluído envolvente.

As relações de iões de potássio para iões de sódio dentro da gama de 1:2 a 45:1, de preferência de 1:1 a 4:1, especialmente de 1,05:1 a 3:1, por exemplo 1,1:1, 1,2:1, 1,5:1, 2:1, ou 2,5:1 também contribuem para a estabilidade física e baixo resíduo em garrafa das composições do invento. A estas relações, a solubilidade dos componentes salinos sólidos, tais como os sais formadores de detergentes, lixívia, silicatos de metais alcalinos, etc, é fortemente aumentada, uma vez que a presença dos iões de potássio (K^+) requer menos água de

hidratação do que os íons de sódio (Na^+), de maneira que fica disponível mais água para dissolver estes compostos salinos. Por isso, todos ou quase todos os componentes normalmente sólidos estão presentes na forma dissolvida na fase aquosa. Uma vez que não existe nenhuma ou apenas uma percentagem muito pequena, i.e. menor do que 5%, de preferência menor do que 3% em peso, de sólidos suspensos presentes na formulação, não existe ou então existe uma tendência muito reduzida para que as partículas não dissolvidas precipitem fora da composição, causando, por exemplo, a formação de massas rijas de partículas, as quais podem resultar em resíduos em garrafa elevados (i.e. perda de produto). Além disso, qualquer quantidade de sólidos não dissolvidos tende a estar presente na forma de partículas de dimensões extremamente pequenas, normalmente coloidal ou sub-coloidal, tal como 1 micron ou menos, reduzindo assim a tendência para a precipitação das partículas não dissolvidas.

Um outro atributo das composições do invento que contribui para a estabilidade total do produto e para o baixo resíduo em garrafa é a elevada capacidade de absorção de água do agente espessante do tipo ácido poliacrílico de ligações cruzadas. Como resultado desta elevada capacidade de absorção de água, virtualmente toda a quantidade do componente veículo aquoso é mantida fortemente ligada à matriz polimérica. Por isso, não existe nenhuma ou praticamente nenhuma água livre presente nas composições do invento. Esta ausência de água livre (bem como de coesão na composição) é manifestada pela observação de que, quando a composição é deitada de uma garrafa para uma peça de papel filtrante absorvente de água, praticamente nenhuma água é absorvida pelo papel filtrante e, além disso, a massa do material viscoelástico linear deitada sobre o papel filtrante reterá a sua forma e estrutura até ser novamente sujeita a uma força ou tensão. Como resultado da ausência de água não ligada ou livre,

não existe praticamente nenhuma separação de fase entre a fase aquosa e a matriz polimérica ou partículas sólidas dissolvidas. Esta característica é manifestada pelo facto de que quando as composições em questão estão submetidas a centrifugação, por exemplo a 1000 rpm durante 30 minutos, não há separação de fase e a composição permanece homogénea.

Contudo, foi descoberto que a viscoelasticidade linear e as relações K/Na nas gamas atrás mencionadas não asseguram, por si só, a estabilidade física a longo termo (como determinado por separação de fase). A fim de maximizar a estabilidade física (fase), a densidade da composição deve ser controlada de maneira que a densidade aparente da fase líquida seja aproximadamente a mesma que a densidade aparente da composição total, incluindo o agente espessante polimérico. Este controlo e equalização das densidades é obtido de acordo com o invento por proporcionamento da composição com uma densidade aparente de pelo menos $1,26 \text{ g/cm}^3$, de preferência pelo menos $1,32 \text{ g/cm}^3$, até $1,42 \text{ g/cm}^3$, de preferência até $1,40 \text{ g/cm}^3$. Além disso, para se obterem estas densidades aparentes relativamente elevadas, é importante minimizar a quantidade de ar incorporada na composição (uma densidade de $1,42 \text{ g/cm}^3$ é essencialmente equivalente a um conteúdo de ar igual a zero).

Foi descoberto, em associação com outros tipos de composições detergentes líquidas aquosas, tornadas mais espessas, para lavagem de loiça automática, que a incorporação de bolhas de ar finamente divididas em quantidades até 8 a 10% em volume podem funcionar no sentido de estabilizar a composição contra a separação de fase, e também que o evitar a aglomeração de ou o escape de bolhas de ar é importante para incorporar determinados ingredientes tensio-activos, especialmente ácidos gordos superiores e os seus sais, tais como o ácido esteárico, ácido beénico, ácido

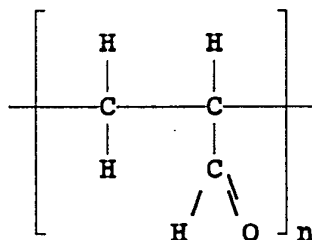
palmítico, estearato de sódio, estearato de alumínio, etc. Estes agentes tensio-activos funcionam aparentemente por formação de uma película interfacial na superfície da bolha, ao mesmo tempo que, também, a formação de hidrogénio liga ou contribui para a atracção electrostática com as partículas suspensas, de modo que as bolhas de ar e as partículas atraídas formam aglomerados com aproximadamente a mesma densidade que a densidade da fase líquida contínua.

Por isso, de acordo com um modelo de realização preferido do presente invento, a estabilização das bolhas de ar que podem ser incorporadas nas composições durante a fase de processo normal, tal como durante as várias etapas de mistura, é evitada pela pós-adição de ingredientes tensio-activos, incluindo estabilizadores de ácido gordo ou de sal de ácido gordo, à parte restante da composição, sob condições de forças de cortes fracas, por utilização de dispositivos de mistura concebidos para minimizar a cavitação e a formação de vórtex.

Como será descrito em maior pormenor a seguir, os ingredientes tensio-activos presentes na composição compreenderão o agente de limpeza tensio-activo detergente principal, e compreenderão também de preferência um agente anti-espumante e um ácido gordo superior ou um seu sal como estabilizante físico.

Exemplificativo dos agentes espessantes do tipo ácido poliacrílico de ligações cruzadas são os produtos vendidos pela B.F. Goodrich sob a sua marca registada Carbopol, especialmente o Carbopol 941 que é o menos sensível aos iões desta classe de polímeros, e o Carbopol 940 e o Carbopol 934. As resinas de Carbopol, também conhecidas como "Carbomer", são polímeros de ácido acrílico de ligações cruzadas, hidrofílicas, de elevado

peso molecular, as quais possuem um peso molecular equivalente de 76 e em que a estrutura geral é ilustrada pela seguinte fórmula:



O Carbopol 941 tem um peso molecular de 1.250.000; O Carbopol 940 tem um peso molecular de aproximadamente 4.000.000 e o Carbopol 934 tem um peso molecular de aproximadamente 3.000.000. As resinas Carbopol têm as suas ligações cruzadas com poliéter de polialqueno, por exemplo 1% de um éter de polialquilo de sacarose com uma média de 5,8 grupos alilo por cada polécula de sacarose. Informações detalhadas adicionais sobre as resinas de Carbopol estão disponíveis na B. F. Goodrich, ver por exemplo o catálogo B.F. Goodrich GC-67, Resinas Solúveis em Água Carbopol^R.

Embora os resultados mais favoráveis tenham sido alcançados com a resina poliacrílica Carbopol 941, podem-se também empregar outros agentes espessantes do tipo ácido poliacrílico de ligações suavemente cruzadas nas composições deste invento. Como é aqui utilizado, "tipo ácido poliacrílico" refere-se a homopolímeros solúveis em água do ácido acrílico ou do ácido metacrílico ou aos seus sais, ésteres ou amidas solúveis em água ou dispersíveis em água, ou a copolímeros solúveis em água destes ácidos dos seus sais, ésteres ou amidas, uns com os outros ou com um ou mais de outros monómeros insaturados etilénicamente, tais como, por exemplo, estireno, ácido maléico, anidrido maléico, 2-hidroxietilacrilato, acrilonitrilo, acetato de vinilo, etileno, propileno, etc.

Os homopolímeros ou copolímeros são caracterizados pelo seu elevado peso molecular, dentro da gama de 500.000 a 10.000.000, de preferência 500.000 a 5.000.000, especialmente de 1.000.000 a 4.000.000, e pela sua solubilidade em água, geralmente pelo menos até uma extensão até 5% em peso, ou mais, em água a 25°C.

Estes agentes de espessamento são empregues na sua forma com ligações levemente cruzadas, em que o cruzamento de ligações pode ser efectuado por meio de técnicas conhecidas na técnica dos polímeros, por exemplo por irradiação, ou, de preferência, pela incorporação na mistura de monómeros a ser polimerizada de agentes monoméricos conhecidos cruzadores de ligações químicas, tipicamente monómeros poliinsaturados (por exemplo dietilenicamente insaturados), tais como, por exemplo divinilbenzeno, diviniléter de dietileno glicol, N,N'-metileno-bisacrilamida, polialquénilpoliéteres (tais como descritos anteriormente), etc. Tipicamente, quantidades de um agente cruzador de ligações a serem incorporadas no polímero final podem variar entre 0,01 e 1,5 por cento, de preferência entre 0,05 e 1,2 por cento, e especialmente, de preferência entre 0,1 e 0,9 por cento, por peso de agente cruzador de ligações para peso de polímero total. Geralmente, os especialistas na técnica reconhecerão que o grau de cruzamento de ligações deve ser suficiente para transmitir algum enrolamento do composto polimérico que de outra forma seria linear, ao mesmo tempo que se mantém o polímero de ligações cruzadas o menos dispersível em água e o mais altamente inchável em água num meio aquoso iónico. É também entendido que o inchamento em água do polímero, o qual proporciona o espessamento desejado e as propriedades viscosas, depende geralmente de um ou dois mecanismos, nomeadamente, conversão dos polímeros que contêm grupos ácidos nos sais correspondentes, por exemplo de sódio, produzindo cargas negativas ao longo da estrutura principal

polimérica, provocando desse modo que as moléculas expandam e engrossam a solução aquosa; ou por formação de ligações de hidrogénio, por exemplo, entre os grupos de carboxilo do polímero e do dador de hidroxilo. O mecanismo formador é especialmente importante para o presente invento, e por isso, os agentes espessantes do tipo ácido poliacrílico preferidos conterão grupos (COOH) de ácido carboxílico livre ao longo da estrutura principal do polímero. Igualmente, será também entendido que o grau de cruzamento de ligações não deve ser tão elevado que torne o polímero de ligações cruzadas completamente insolúvel ou não-dispersível em água, ou que iniba ou evite o desenrolamento das moléculas poliméricas na presença do sistema aquoso iónico.

A estabilidade da lixívia das composições pode ser melhorada por emprego na composição de um agente espessante do tipo homopolímero de poliacrilato linear de ligações cruzadas que é praticamente formado em solventes não-aromáticos em vez do polímero Carbopol, os quais são agentes espessantes do tipo ácido poliacrílico de ligações cruzadas e de cadeia ramificada. Estes agentes espessantes do tipo homopolímero de poliacrilato linear de ligações cruzadas são vendidos pela 3-V Chemical Corporation sob os nomes Polygel DB^R, Polygel DK^R. E são manufacturados por polimerização num solvente não-aromático de tricloroetano, de maneira que ficam livres de solventes aromáticos. O Polygel DB^R e o Polygel DK^R têm um peso molecular de 2.000.000 a 4.000.000.

A quantidade do agente espessante do tipo ácido poliacrílico de ligações cruzadas de alto peso molecular, ou do tipo ácido poliacrílico de ligações cruzadas hidrofílico, de alto peso molecular, para proporcionar a propriedade reológica desejada de viscoelasticidade linear, variará geralmente dentro da gama de 0,1 a 2%, de preferência de 0,2 a 1,75%, em peso, com base no peso da composição, embora a quantidade dependa do agente de

ligações cruzadas específico, da energia iônica da composição, dos dadores de hidroxilo, etc.

As composições desta invenção devem incluir uma quantidade suficiente de iões de potássio e de iões de sódio, para se proporcionar uma relação em peso de K/Na de pelo menos 1:2, de preferência de 1:1 a 45:1, especialmente de 1:1 a 3:1, mais preferivelmente de 1,05:1 a 3:1, tal como 1,5:1, ou 2:1. Quando a relação de K/Na é inferior a 1, há menos solubilidade dos ingredientes normalmente sólidos e o produto perde algumas das suas características translúcidas, pelo que quando a relação de K/Na é mais do que 45, especialmente quando é maior do que 3, o produto torna-se demasiado líquido e inicia-se a separação de fase. Quando as relações de K/Na são muito maiores do que 45, tal como em toda ou na maior parte da formulação de potássio, o polímero espessante perde a sua capacidade de absorção e o sal começa a precipitar da fase aquosa.

Os iões de potássio e de sódio podem ser postos nas composições sob a forma do catião de um metal alcalino do sal(is) formador de detergente, ou dos componentes de silicato de metal alcalino ou de hidróxido de metal alcalino das composições. O catião de metal alcalino pode estar também presente nas composições como componente de um detergente iónico, lixívia ou outro aditivo de composto de sal ionizável, por exemplo carbonato de metal alcalino. Na determinação das relações de peso de K/Na, todas estas fontes devem ser tomadas em consideração.

Exemplos específicos de sais formadores de detergente de metais alcalinos utilizados na composição incluem os polifosfatos, tais como pirofosfato de metais alcalinos, tripolifosfato de metais alcalinos, metafosfato de metais alcalinos, etc, por exemplo tripolifosfato de sódio ou de potássio

(hidratado ou anidro), pirofosfato de tetrassódio ou de tetrapotássio, hexa-metafosfato de sódio ou de potássio, orto-fosfato de trisódio ou tripotássio, etc., carbonato de sódio de potássio, citrato de sódio ou de potássio, nitrilotriacetato de sódio ou de potássio, etc. Os formadores de fosfato, quando não excluídos devido a regulamentações locais, são preferidos e as misturas de pirofosfato de tetrapotássio (TKPP) e de tripolifosfato de sódio (NaTPP) (especialmente, o hexahidrato) são especialmente preferidas. As relações típicas de NaTPP para TKPP são de 2:1 a 1:8, especialmente de 1:1,1 a 1,6. A quantidade total de sais formadores de detergente é de preferência de 5 a 35% em peso, mais preferivelmente de 15 a 35%, especialmente de 18 a 30% em peso da composição.

Em ligação com os sais formadores, empregam-se facultativamente poliacrilatos de ligações não cruzadas de baixo peso molecular com um peso molecular de 1.000 a 100.000, mais preferivelmente de 2.000 a 80.000. Um poliacrilato de baixo peso molecular preferido é o Norasol LMW45ND produzido na Norsoshaas e com um peso molecular de 4.500. Estes poliacrilatos de baixo peso molecular são empregues a uma concentração de 0 a 15% em peso, mais preferivelmente de 0,1 a 10% em peso.

Outros polímeros de ligações não cruzadas de baixo peso molecular úteis são o AcusolTM 640D fornecidos pela Rohm & Haas; e o Norasol QR1014 da Norsoshaas com um peso molecular GPC de 10.000.

As composições viscoelásticas lineares deste invento podem, e de preferência, conter uma quantidade pequena, mas estabilizante e eficaz de um ácido gordo de cadeia comprida ou de um seu sal monovalente ou polivalente. Embora a maneira pela qual o ácido ou o sal gordo contribua para a reologia e

estabilidade da composição não tenha sido totalmente esclarecida, tem-se posto a hipótese de que pode funcionar como um agente ligante de hidrogénio ou como um agente de cruzamento de ligações para o espessante polimérico.

Os ácidos gordos preferidos de cadeia comprida são os ácidos gordos alifáticos superiores com 8 a 22 átomos de carbono, mais preferivelmente de 10 a 20 átomos de carbono, e, especialmente, com preferência de 12 a 18 átomos de carbono, inclusivé do átomo de carbono do grupo carboxilo do ácido gordo. O radical alifático pode ser saturado ou insaturado e pode ser linear ou ramificado. Os ácidos gordos saturados de cadeia linear são preferidos. Podem-se empregar misturas de ácidos gordos, tais como aquelas derivadas de fontes naturais, tais como ácido gordo de sebo, ácido gordo de coco, ácido gordo de soja, misturas destes ácidos, etc. O ácido esteárico e os ácidos gordos mistos, por exemplo ácido esteárico/ácido palmítico, são os preferidos.

Quando a forma do ácido livre do ácido gordo é utilizada directamente, associa-se geralmente aos iões de potássio e de sódio na fase aquosa, para formar o sabão de ácido gordo de metais alcalinos correspondente. Contudo, os sais de ácido gordo podem ser adicionados directamente à composição sob a forma de sal de sódio ou de sal de potássio, ou sob a forma de sal de metal polivalente, embora os sais de metais alcalinos de ácidos gordos sejam os sais de ácido gordo preferidos.

Os metais polivalentes preferidos são os metais di- e tri-valentes dos Grupos IIA, IIB e IIIB, tais como magnésio, cálcio, alumínio e zinco, embora se possam empregar outros metais polivalentes, incluindo aqueles dos Grupos IIIA, IVA, VA, IB, IVB, VB, VIB, VIIB e VIII do Quadro Periódico dos Elementos. Exemplos específicos destes outros metais polivalentes podem ser

Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi, etc. Geralmente, os metais podem estar presentes no estado bivalente a pentavalente. De preferência, os sais metálicos são empregues nos seus estados de oxidação superiores. Naturalmente, para utilização em máquinas automáticas de lavar loiça, bem como noutras aplicações em que a composição do invento será ou poderá ser posta em contacto com os artigos empregues no manuseamento, armazenagem, ou que se destinam a servir os produtos alimentares, ou que doutra forma podem ser postos em contacto com ou que podem ser consumidos pelas pessoas ou animais, o sal metálico deve ser seleccionado tomando em consideração a toxicidade do metal. Para este fim, o metal alcalino e os sais de cálcio e de magnésio são especialmente preferidos como aditivos alimentares geralmente seguros.

A quantidade do ácido gordo ou do estabilizador do sal de ácido gordo necessária para obter o aumento desejado da estabilidade física vai depender de factores tais como a natureza do ácido gordo ou do seu sal, da natureza e da quantidade do agente espessante, do composto activo do detergente, dos sais inorgânicos, de outros ingredientes, bem como das condições prévias de armazenagem de expedição.

Geralmente, contudo, as quantidades do ácido gordo ou dos agentes estabilizantes do sal do ácido gordo dentro da gama de 0 a 2,0%, de preferência entre 0,005 e 2,0%, mais preferivelmente entre 0,01 e 1,75%, especialmente de 0,02 a 1,75%, proporcionam uma estabilidade a longo termo e ausência de separação de fase após assentamento e durante o transporte, quer a temperaturas baixas quer elevadas, que corresponde ao que é exigido para um produto comercialmente aceitável.

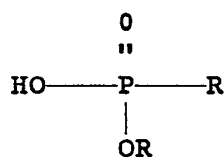
Dependendo das quantidades, das proporções e dos tipos dos estabilizantes físicos de ácido gordo e dos agentes espessantes do tipo ácido poliacrílico, a adição do ácido ou sal gordo não só aumenta a estabilidade física, como também proporciona um aumento simultâneo da viscosidade aparente. As quantidades de ácido ou sal gordo relativamente ao agente espessante polimérico dentro da gama de 0,08 a 0,4 por cento em peso de sal de ácido gordo e desde 0,4 a 1,5 por cento em peso de agente espessante polimérico são normalmente suficientes para proporcionarem estes benefícios simultâneos e, por isso, a utilização destes ingredientes nestas quantidades é mais preferida.

A fim de se obter o benefício pretendido do estabilizador do ácido gordo ou do sal de ácido gordo, sem estabilização de excesso de incorporação de bolhas de ar e consequente abaixamento excessivo da densidade aparente de produto, o ácido gordo ou o sal devem ser pós-adicionados à formulação, de preferência conjuntamente com outros ingredientes tensio-activos, incluindo um composto activo de detergente e um agente anti-espumante, se presente. Estes ingredientes tensio activos são de preferência adicionados como uma emulsão em água, em que os materiais oleosos ou gordos emulsionados são dispersos fina ou homogeneamente por toda a fase aquosa. Para se obter a emulsificação fina desejada do ácido gordo ou do sal de ácido gordo e dos outros ingredientes tensio-activos, é normalmente necessário aquecer a emulsão (ou pré-aquecer a água) para uma temperatura elevada próxima da temperatura de fusão do ácido gordo ou do seu sal. Por exemplo, para o ácido esteárico com um ponto de fusão de 68°C-69°C, empregar-se-á uma temperatura dentro da gama que varia entre 50°C e 70°C. Para o ácido láurico (p.f.=47°C), pode-se empregar uma temperatura elevada de 35 a 50°C. Aparentemente, a estas temperaturas elevadas, o ácido ou o sal gordo e outros ingredientes tensio-activos podem ser dispersos com mais prontidão e

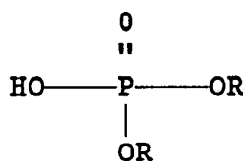
uniformidade (emulsificados) na forma de gotículas finas por toda a composição.

Pelo contrário, como será mostrado nos exemplos que se seguem, se o ácido gordo for simplesmente pós-adicionado à temperatura ambiente, a composição não é viscoelástica linear como definido anteriormente, e a estabilidade da composição é claramente inferior.

A inibição da espuma é importante para aumentar a eficiência da máquina de lavar loiça e para minimizar os efeitos destabilizantes que podem surgir, devido à presença de excesso de espuma dentro da máquina durante a utilização. A espuma pode ser reduzida por selecção adequada do tipo e/ou da quantidade de material activo de detergente, ou seja do componente principal produtor de espuma. O grau de espuma depende também um pouco da dureza da água de lavar dentro da máquina, pelo que ajustes adequados nas proporções dos sais formadores, tais como NaTPP, o qual tem um efeito amaciador da água, podem auxiliar um determinado grau de inibição da espuma. Contudo, é geralmente preferível incluir-se um diminuidor ou inibidor de espuma estável à base de lixívia de cloro. Em especial, eficazes são os ésteres do ácido fosfórico de alquilo com a fórmula



e em especial os ésteres fosfato ácido de alquilo da fórmula



Nas fórmulas anteriores, um ou ambos os grupos R em cada tipo de éster pode representar independentemente um grupo alquilo C₁₂-C₂₀ ou um grupo alquilo etoxilado. Os derivados etoxilados de cada tipo de éster, por exemplo, os produtos de condensação de uma mole de éster com 1 a 10 moles, de preferência 2 a 6 moles, mais preferivelmente 3 ou 4 moles, de óxido de etileno podem também ser empregues. Alguns exemplos dos anteriores estão comercialmente disponíveis, tais como os produtos SAP de Hooker e LPKN-158 de Knapsack. As misturas dos dois tipos ou de quaisquer outros tipos estáveis de lixívia de cloro, ou misturas de mono- e di-ésteres do mesmo tipo, podem ser empregues. Especialmente preferida é a mistura de ésteres de fosfato do ácido de mono- e di-alquilo-C₁₆-C₁₈, tais como fosfatos do ácido de monoestearilo/diestearilo 1,2/1, e os seus condensados de óxido de etileno de 3 a 4 moles. Quando empregue, as proporções de 0 a 1,5, de preferência de 0,05 a 0,5 por cento em peso de um diminuidor de espuma na composição são típicas, variando a relação de peso de componente activo de detergente (d) para diminuidor de espuma (e) geralmente entre 10:1 e 1:1 e de preferência de 5:1 a 1:1. Outros anti-espumantes que podem ser empregues podem ser, por exemplo, silicones conhecidos, tais como os disponíveis na Dow Chemicals. Além disso, é uma característica vantajosa deste invento o facto de muitos dos sais estabilizantes, tais como os sais de estearato, por exemplo, estearato de alumínio, quando incluídos, serem também eficazes como eliminadores de espuma.

Embora se possa empregar qualquer composto de lixívia de cloro nas composições deste invento, tais como

dicloro-isocianurato, hidantoína de dicloro-dimetilo, ou TSP clorado, o hipoclorito de metais alcalinos ou de metais alcalinos-terrosos, por exemplo de potássio, lítio, magnésio e especialmente sódio, é o preferido. A composição deve conter uma quantidade suficiente de composto de lixívia de cloro para proporcionar 0,2 a 4,0% em peso de cloro disponível, como determinado, por exemplo por acidificação de 100 partes da composição com ácido clorídrico em excesso. Uma solução que contenha 0,2 a 4,0% em peso de hipoclorito de sódio contém ou proporciona grosseiramente a mesma percentagem de cloro disponível. 0,8 a 1,6% em peso de cloro disponível é especialmente preferido. Por exemplo, pode-se empregar vantajosamente uma solução de hipoclorito de sódio (NaOCL) de 11 a 13% de cloro disponível em quantidades de 3 a 20%, de preferência de 7 a 12%.

O material activo de detergente, útil para o presente caso, deve ser estável na presença de lixívia de cloro, especialmente lixíva de hipoclorito, e para este fim aqueles dos tipos aniônicos orgânicos, óxido de amina, óxido de fosfina, sulfóxido ou surfactante dispersível em água de betaína são preferidos, sendo os aniônicos mencionados em primeiro lugar os mais preferidos. Os surfactantes especialmente preferidos neste caso são os mono- e/ou di-sulfatos de óxido de difenilo de mono- e/ou di-alquilo-(C_8-C_{14}) de metais alcalinos lineares ou ramificados, comercialmente disponíveis, por exemplo, como DOWFAX 3B-2 (marca registada) e DOWFAX 2A-1. Além disso, o surfactante deve ser compatível com os outros ingredientes da composição. Outros surfactantes adequados orgânicos aniônicos, que não sejam sabão, incluem os alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquilsulfonatos e sec-alquilsulfonatos primários. Exemplos incluem alquilsulfatos $C_{10}-C_{18}$ de sódio, tais como dodecilsulfato de sódio e álcool-sulfato de sebo de sódio; Alcanosulfonatos $C_{10}-C_{18}$ de sódio, tais como hexadecil-1-sulfonato e alquilbenzenosulfonatos $C_{12}-C_{18}$ de

sódio, tais como dodecilbenzenosulfonatos $C_{12}-C_{18}$ de sódio, tais como dodecilbenzenosulfonatos de sódio. Os sais de potássio correspondentes podem também ser empregues.

Como outros surfactantes ou detergentes adequados, os surfactantes de óxido de amina têm tipicamente a estrutura R_2R^1NO , em que cada R representa um grupo alquilo inferior, por exemplo, metilo, e R^1 representa um grupo alquilo de cadeia comprida com 8 a 22 átomos de carbono, por exemplo um grupo laurilo, miristilo, palmitilo ou cetilo. Em vez de um óxido de amina, pode-se empregar um óxido R_2R^1PO ou um sulfóxido RR^1SO de fosfina de um surfactante correspondente. Os surfactantes de betaína têm tipicamente a estrutura $R_2R^1N^+R''COO^-$, em que cada R representa um grupo alquilo inferior com 1 a 5 átomos de carbono. Exemplos específicos destes surfactantes podem ser óxido de laurilo-dimetilamina, óxido de miristilo-dimetilamina, óxido de miristilo-dimetilamina, os óxidos e sulfóxidos de fosfina correspondentes, e as betaínas correspondentes, incluindo acetato de dodecildimetilamónio, pentanoato de tetradecildietilamónio, hexanoato de hexadecildimetilamónio, etc. Relativamente à biodegradabilidade, os grupos alquilo nestes surfactantes devem ser lineares e estes compostos são preferidos.

Os surfactantes do tipo anterior, todos bem conhecidos na arte, são descritos, por exemplo, nas Patentes Norte Americanas 3.985.668 e 4.271.030. Se a lixívia de cloro não for utilizada em vez de qualquer um dos surfactantes pouco espumantes bem conhecidos, tais como álcoois gordos alcoxilados, então podem-se empregar também, por exemplo, condensados de óxido de óxido-propileno de etileno misto de álcoois gordos C_8-C_{22} .

O material detergente-activo (surfactante) orgânico dispersível em água, estável, de lixívia de cloro estará

normalmente presente na composição em quantidades insignificantes, geralmente 1% em peso da composição, embora pudessem ser utilizadas quantidades maiores e menores, tais como até 5%, tal como desde 0 a 5%, de preferência de 0,1 ou 0,2 a 3% em peso da composição.

O silicato de metal alcalino (por exemplo potássio ou sódio), que proporciona alcalinidade e protecção das superfícies rijas, tais como loiça da china fina, é geralmente empregue numa quantidade que varia entre 0 e 25 por cento, de preferência 5 a 15 por cento, mais preferivelmente 8 a 12% na composição. O silicato de sódio ou de potássio é geralmente adicionado na forma de uma solução aquosa, de preferência com uma relação de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ ou $\text{K}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:1,3 a 1:2,8, especialmente de preferência 1:2 a 1:2,6. Nesta altura, deve-se mencionar que muitos dos outros componentes desta composição, especialmente hidróxido de metal alcalino e lixívia, são frequentemente adicionados na forma de uma dispersão ou solução aquosa preparada preliminarmente.

Além do surfactante activo de detergente, o inibidor de espuma, inibidor de corrosão de silicato de metais alcalinos, e os sais formadores de detergente, os quais contribuem todos para o rendimento de limpeza, é também sabido que a eficácia das composições detergentes líquidas para máquinas automáticas de lavar loiça está relacionada com a alcalinidade, e especialmente com os níveis de alcalinidade moderados a elevados. Deste modo, as composições deste invento possuirão valores de pH de pelo menos 9,5, de preferência de pelo menos 11 até 14, geralmente até 13 ou mais, e, quando, adicionados ao banho de lavagem aquoso a um nível de concentração típico de 10 gramas por litro, proporcionarão um pH no banho de lavagem de pelo menos 9, de preferência pelo menos 10, tais como 10,5, 11, 11,5 ou 12 ou mais.

A alcanilidade será obtida, em parte, pelos iões de metais alcalinos com contribuição dos sais formadores de detergente de metais alcalinos, por exemplo tripolifosfato de sódio, pirofosfato de tetrapotássio e silicato de metal alcalino, contudo, é normalmente necessário incluir hidróxido de metais alcalinos, por exemplo NaOH ou KOH, para se obter o desejado nível de alcanilidade. Quantidades de hidróxido de metais alcalinos dentro da gama de (numa base activa) 0 a 8%, de preferência de 0,5 a 6%, mais preferivelmente de 1,2 a 4%, em peso da composição, serão suficientes para se obter o nível de pH desejado e/ou para ajustar a relação de peso de K/Na.

Outros sais de metais alcalinos, tais como carbonato de metais alcalinos, podem também estar presentes nas composições em quantidades insignificantes, por exemplo de 0 a 4%, de preferência de 0 a 2%, relativamente ao peso da composição.

Outros ingredientes convencionais podem ser incluídos nestas composições em quantidades pequenas, geralmente inferiores a 3 por cento em peso, tais como perfume, agentes hidrotrópicos tais como benzeño de sódio, tolueno, xileno e sulfonatos de cumeno, preservativos, tintas e pigmentos, etc. Evidentemente que todos são estáveis relativamente ao composto de livíxia de cloro e à alcalinidade elevada. Especialmente preferidos para cloramento são as pitalocianinas cloradas e os polisulfitos de aluminosilicato, os quais proporcionam, respectivamente, tintas agradáveis de cor verde e azul. O TiO_2 pode ser empregue para branqueamento ou neutralização de descolorações.

Embora, pelas razões atrás vistas, o excesso de bolhas de ar não seja frequentemente desejado nas composições do invento, dependendo das quantidades de sólidos dissolvidos e das densidades da fase líquida, a incorporação de pequenas

quantidades de bolhas de ar finamente divididas, geralmente até 10% em volume, de preferência até 4% em volume, mais preferivelmente até 2% em volume, pode ser efectuada com o objectivo de ajustar a densidade aparente para a densidade de fase líquida aproximada. As bolhas de ar incorporadas devem ser divididas finamente, tais como até um diâmetro de 100 microns, de preferência de 20 a 40 microns, para assegurar uma estabilidade máxima. Embora o ar seja o meio gasoso preferido para ajustar as densidade, a fim de melhorar a estabilidade física da composição, podem-se também empregar outros gases inertes, tais como azoto, dióxido de carbono, hélio, oxigénio, etc.

A quantidade de água contida nestas composições não deve, evidentemente, ser tão elevada que produza uma viscosidade e fluidez demasiadamente baixas, nem tão baixa que produza uma viscosidade e fluidez demasiadamente elevadas. Em ambos os casos, as propriedades viscoelásticas lineares são diminuídas ou destruídas por aumento de $\tan \delta$. Esta quantidade é rapidamente determinada por experiências de rotina em qualquer caso, geralmente variando entre 30 e 75 por cento, de preferência entre 35 e 65 por cento em peso. A água deve também ser de preferência desionizada ou amaciada.

A maneira de formular as composições do invento é também importante. Com visto anteriormente, a ordem pela qual se misturam os ingredientes, bem como a maneira pela qual a mistura é efectuada, terá um efeito significativo sobre as propriedades da composição, e em particular sobre a densidade de produto (por incorporação e estabilização de mais ou menos ar) e estabilidade física (por exemplo separação de fase). Assim, de acordo com a prática preferida deste invento, as composições são preparadas em primeiro lugar por formação de uma dispersão em água do espessante do tipo ácido poliacrílico, sob condições de corte

moderadas a elevadas, por neutralização do polímero dissolvido para provocar a gelificação e depois por introdução, ao mesmo tempo que se mistura em contínuo, dos sais formadores de detergente, dos silicatos de metais alcalinos, do composto de lixívia de cloro e dos aditivos detergentes remanescentes, incluindo um qualquer eventual hidróxido de metal alcalino não empregue previamente e que seja diferente dos compostos tensio-activos. Todos os ingredientes adicionais podem ser adicionados em simultâneo ou sequencialmente. De preferência, os ingredientes são adicionados em sequência, embora não seja necessário completar a adição de um ingrediente antes do início da adição do ingrediente seguinte. Além disso, um ou mais destes ingredientes podem ser divididos em partes e adicionados ao longo de períodos diferentes. Estas etapas de mistura devem também ser efectuadas sob condições de corte moderadas a elevadas, para se obter uma mistura completa e uniforme. Estas etapas de mistura podem ser efectuadas à temperatura ambiente, embora a neutralização com o espessante polimérico (gelificação) seja normalmente exotérmica. A composição pode ser deixada envelhecer, se necessário, para provocar que o ar dissolvido ou disperso se dissipe para fora da composição.

Os ingredientes tensio-activos remanescentes, incluindo o agente anti-espumante, o composto detergente orgânico e o estabilizador de ácido gordo ou do sal de ácido gordo, são pós-adicionados à mistura formada previamente na forma de uma emulsão aquosa (utilizando desde 1 a 10%, de preferência de 2 a 4% da água total adicionada à composição, exceptuando a água adicionada como veículo para outros ingredientes ou a água de hidratação) que é pré-aquecida para uma temperatura dentro da gama de T_m+5 a T_m-20 , de preferência de T_m a T_m-10 , em que T_m é a temperatura de ponto de fusão do ácido gordo ou do sal de ácido gordo. Para o estabilizador de ácido esteárico preferido, a

temperatura de aquecimento varia entre 50°C e 70°C. Contudo, se se tomar cuidado para evitar o excesso de incorporação de bolhas de ar durante a etapa de gelificação ou durante a mistura dos sais formadores de detergente e outros aditivos, por exemplo, por funcionamento sob vácuo, ou por utilização de condições de corte fraco, ou condições de mistura especiais, etc., então a ordem de adição dos ingredientes tensio-activos será menos importante.

De acordo com um modelo de realização especialmente preferido, a composição detergente aquosa viscoelástica linear tornada mais espessa deste invento para máquina de lavar loiça automática inclui, numa base de peso:

- (a) 5 a 40%, de preferência 10 a 35%, de sal formador de detergente de um metal alcalino;
- (b) 0 a 20%, de preferência 5 a 15%, de silicato de metal alcalino;
- (c) 0 a 8%, de preferência 1 a 6%, de hidróxido de um metal alcalino;
- (d) 0 a 5%, de preferência 0,1 a 3%, de um material activo de detergente orgânico pouco espumante, dispersível em água, estável, de lixívia de cloro, de preferência um detergente aniónico que não seja sabão;
- (e) 0 a 1,5%, de preferência de 0,05 a 0,5%, de um diminuidor de espuma estável de lixívia de cloro;
- (f) composto de lixívia de cloro numa quantidade que proporcione 0,2 a 4%, de preferência 0,8 a 1,6%, de cloro disponível;
- (g) um agente espessante do tipo homopolímero de ácido poliacrílico linear de ligações cruzadas hidrofílico de alto peso molecular, numa quantidade para proporcionar uma viscoelasticidade linear à formulação, de preferência de 0,1 a 2,0%, mais preferivelmente de 0,2 a 1,75%;

- (h) um ácido gordo de cadeia longa ou um sal metálico de um ácido gordo de cadeia longa numa quantidade eficaz para aumentar a estabilidade física das composições, de preferência de 0 a 2,0%, mais preferivelmente de 0,005 a 2,0%; e
- (i) quantidade compensatória de água, de preferência de 30 a 75%, mais preferivelmente de 35 a 65%, e em que em (a) o sal formador de metal alcalino inclui uma mistura de 5 a 30%, de preferência de 12 a 22% de pirofosfato de tetrapotássio, ou de tripolifosfato de potássio e de 0 a 20%, de preferência de 3 a 18% de tripolifosfato de sódio, e em que na totalidade da composição a relação, em peso, de iões de potássio para iões de sódio é de 1/2 a 45/1, de preferência de 1/1 a 3/1, em que as composições possuem uma quantidade de ar incorporada na mesma tal que a densidade aparente da composição varia entre 1,26 e 1,42 g/cm³, de preferência de 1,32 a 1,40 g/cm³.

As composições serão fornecidas ao consumidor em contentores distribuidores adequados, de preferência feitos de plástico moldado, especialmente plástico de poliolefina, e mais preferivelmente polietileno, para o que as composições do invento parecem ter características deslizantes particularmente favoráveis. Para além do seu carácter viscoelástico linear, as composições deste invento podem também ser caracterizadas como geles pseudoplásticos (não-tixotrópicos), os quais estão sobre a linha de fronteira entre o gel viscoelástico líquido e sólido, dependendo, por exemplo, da quantidade do espessante polimérico. As composições do invento podem ser deitadas prontamente dos seus contentores sem qualquer agitação ou aperto, embora os contentores apertáveis sejam frequentemente convenientes e aceites pelo consumidor para os produtos do tipo gel.

As composições viscoelásticas lineares aquosas líquidas deste invento para máquinas automáticas de lavar loiça são prontamente empregues da maneira conhecida para a lavagem de pratos, de outros utensílios de cozinha, etc., numa máquina automática de lavar loiça, dotada de um alimentador de detergente adequado, num banho de lavagem aquoso que contém uma quantidade eficaz da composição, geralmente suficiente para encher total ou encher parcialmente o copo alimentador da máquina em particular que está a ser empregue.

O invento também proporciona um método para lavagem de loiça numa máquina automática de lavar loiça com um banho de lavagem aquoso que contenha uma quantidade eficaz da composição detergente viscoelástica linear líquida para máquina automática de lavar loiça, como descrito anteriormente. A composição pode ser deitada prontamente a partir de um contentor de polietileno com pouco ou nenhum aperto ou agitação para dentro do copo alimentador da máquina automática de lavar loiça e deverá ser suficientemente viscosa e coesa para permanecer de forma segura dentro do copo alimentador até as forças de corte serem novamente aplicadas à mesma, por exemplo através da pulverização de água proveniente da máquina de lavar.

O invento pode ser posto em prática de várias formas e um número de modelos de realização específicos será descrito para ilustrar o invento, fazendo-se referência aos exemplos anexos.

Todas as quantidades e proporções referidas aqui são em peso da composição, a menos que indicado de outra forma.

EXEMPLO 1

- 29 -

São preparadas as seguintes formulações A-K, como descrito a seguir:

Ingrediente/ Formulação	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Água desionizada	A perf.	A perf.	A perf.	A perf.	A perf.	A perf.	A perf.	A perf.	A perf.	A perf.	A perf.
Carbopol 941	0,9	0,9	0,9	0,9	1	---	0,9	0,9	---	1,5	0,9 ¹
NaOH (50%)	2,4	2,4	2,4	2,4	3,5	3,5	2,4	---	2,4	2,4	2,4
KOH (50%)	---	---	---	---	---	---	---	2,4	---	---	---
TKPF	15	15	15	20	20	20	28	28	15	20	15
Hexa-hidrato de TPF, Na	13	13	12	7,5	7,5	7,5	---	---	13	7,5	13
Silicato de Na (47,5%) (1:2,3)	21	21	21	21	17	17	21	---	21	21	21
Silicato de K (29,1%) (1:2,3)	---	---	---	---	---	---	---	34	---	---	---
LPKN (5%)	3,2	3,2	3,2	3,2	---	---	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
DOWFAX 3B2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ácido gordo ²	0,1	0,1	0,1	0,1	---	---	0,1	0,1	1	0,1	0,1
Agente de branquea- mento (13,0% de Cl)	7,5	7,5	7,5	7,5	9,1	9,1	7,5	7,5	7,5	7,5	9
Ar ³ (% em Vol.)	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	>2,0	<2,0	>2,0	>2,0	<2,0	<2,0
Fragrância	---	0,17	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Relação de K/Na	1,12	1,12	1,16	1,89	1,95	1,95	4,16	45,15	---	1,89	---
Densidade (g/cm ³)	1,37	1,37	1,35	1,37	1,36	---	1,37	---	---	1,37	1,37
Reograma	Fig.1		Fig.2	Fig.3			Fig.4	Fig.6	Fig.7	Fig.5	Fig.8
Resultados de Estabi- lidade à temperatura ambiente 8 semanas(%)	0,0	0,0	0,0	0,0	>10,0	>10,0	0,0	>20,0	>5,0	0,0	
Resultados de Estabi- lidade a 38°C (100°F) 6 semanas (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	>10,0	>10,0	0,0	>20,0	>5,0	0,0	

¹ Carbopol 940

² Emersol 132 (Mistura de ácido esteárico e ácido palmítico, numa relação de 1:1)

³ Todas as formulações são arejadas até um certo grau, dependendo das condições de corte utilizadas para a preparação; tipicamente o volume de ar não excede 7 - 8% em volume, o grau preferido de arejamento (2%, em volume) resultando nas densidades indicadas; as bolhas de ar têm em média entre 20 a 60 micron de diâmetro.

As formulações A, B, C, D, E, G, J, e K são preparadas em primeiro lugar por formação de uma dispersão uniforme do espessante Carbopol 941 ou 940 em 97% da água (quantidade de compensação). O Carbopol é adicionado lentamente à água desionizada à temperatura ambiente por utilização de um misturador equipado com uma hélice principal, com agitação regulada para uma velocidade de corte média, como recomendado pelo fabricante. A dispersão é então neutralizada por adição, sob mistura, do componente de soda cáustica (NaOH ou KOH a 50%) para formar um produto tornado mais espesso com a consistência similar à do gel.

À dispersão gelificada resultante do silicato, adicionam-se sequencialmente, pela ordem indicada, com mistura contínua a médio corte, pirofosfato de tetrapotássio (TKPP), tripoli-fosfato de sódio TP(TPP, Na) e lixívia.

Em separado, uma emulsão do agente anti-espumante de fosfato (LPKN), de uma mistura de ácido esteárico/ácido palmítico e do detergente (Dowfax 3B2) é preparada por adição destes ingredientes aos 3% remanescentes de água (quantidade de compensação) e por aquecimento da mistura resultante a uma temperatura dentro da gama de 50° a 70°C.

Esta emulsão aquecida é então adicionada à dispersão gelificada, preparada previamente sob condições de corte reduzidas de modo que não se obtenha a formação de vórtex.

As formulações remanescentes F, H e I são preparadas essencialmente da mesma maneira que a descrita anteriormente, excepto que a emulsão aquecida de LPKN, ácido esteárico e Dowfax 3B2 é adicionada directamente à dispersão de Carbopol neutralizada, antes da adição aos ingredientes remanescentes. Como

resultado, as formulações F, H e I possuem níveis superiores de ar incorporado e densidades inferiores a $1,30 \text{ g/cm}^3$.

Os reogramas para as formulações A, C, D, G e J são mostrados nas figuras 1-5, respectivamente, e os reogramas para as formulações H, I e K são mostrados nas figuras 6, 7 e 8, respectivamente.

Estes reogramas são obtidos com o Reômetro do Sistema 4 para Reométricos equipados com um Fluid Servo com transdutor de momento de torção de 100 gramas·centímetro e com a geometria de placas paralelas de 50 milímetros com um intervalo de 0,8 milímetros entre as mesmas. Todas as medidas são feitas à temperatura ambiente ($25^\circ\text{C} + 1^\circ\text{C}$) numa câmara de humidade, após um período de 5 ou 10 minutos de retenção da amostra dentro do intervalo. As medições são feitas por aplicação de uma frequência de 10 radianos por segundo.

Todas as formulações das composições A, B, C, D, G e J, de acordo com o modelo de realização preferido do invento, as quais incluem Carbowol 941 e ácido esteárico, exibem viscoelasticidade, como observado nos reogramas das figuras 1-5.

A formulação E que inclui Carbowol 941 mas não ácido esteárico, não mostrou separação de fase nem à temperatura ambiente nem a 38°C (100°F), ao fim de 3 semanas, mas exibiram 10% de separação de fase ao fim de 8 semanas à temperatura ambiente e após apenas 6 semanas a 38°C (100°F).

A formulação K, que continha Carbowol 940 em vez de Carbowol 941, como visto pelo reograma da figura 8, exhibe uma maior linearidade relativamente a uma gama de tensões de 2% a

50% (G' a 1% de tensão - G' a 50% de tensão de 500 dines/cm²), embora com $\tan \delta$ a uma tensão inferior a 50%.

Exemplo 2

Este exemplo demonstra a importância da ordem de adição da pré-mistura do componente tensio-activo com o remanescente da composição sobre a densidade e estabilidade do produto.

As formulações seguintes são preparadas pelos métodos A e B:

Ingrediente

Água, desionizada

Para compensação

Carbopol 941	0,5
NaOH (50%)	2,4
Silicato de Na (47,5%)	21
TKPP	15
TPP, Na	13
Lixívia (1%)	7,5
LPKN	0,16
Ácido Esteárico	0,1
Dowfax 3B2	1

Método A:

O Carbopol 941 é disperso, sob condições de corte médio, por utilização de um misturador de hélice principal, em água desionizada à temperatura ambiente. O NaOH é adicionado sob mistura para neutralizar e para gelificar a dispersão de Carbopol 941. À mistura tornada mais espessa, adicionaram-se os seguintes

ingredientes sequencialmente, ao mesmo tempo que se manteve a agitação: silicato de sódio, TKPP, TPP e lixívia.

Separadamente, prepara-se uma emulsão por adição à água do Dowfax 3B2, do ácido esteárico e do LPKN, ao mesmo tempo que se mistura a uma velocidade de corte moderado e se aquece a mesma a 65°C para dispersar finamente os ingredientes tensio activos emulsionados na fase aquosa. Esta pré-mistura de emulsão é então adicionada lentamente à dispersão de Carbopol, ao mesmo tempo que se mistura sob condições de baixo corte sem a formação de um vórtex. Os resultados são mostrados a seguir.

Método B:

O Método A é repetido com excepção para o facto da pré-mistura de emulsão aquecida ser adicionada à dispersão de Carbopol 941 neutralizada antes do estearato de sódio, TKPP, TPP e lixívia. Os resultados são também mostrados a seguir.

	<u>Método A</u>	<u>Método B</u>
Densidade (g/cm ³)	1,38	1,30
Estabilidade (RT-8 semanas)	0,00%	7,00%
Reograma	Fig. 9	Fig. 10

Dos reogramas das Figuras 9 a 10 observa-se que ambos os produtos são viscoelásticos lineares, embora os módulos elástico e viscoso G' e G'' sejam superiores para o Método A relativamente ao Método B.

Dos resultados, observa-se que a adição prévia dos ingredientes tensio activos, antes do gel Carbopol, aumenta significativamente o grau de arejamento e baixa a densidade aparente do produto final. Uma vez que a densidade aparente é

mais baixa do que a densidade da fase líquida contínua, a fase líquida experimenta separação invertida (forma-se uma fase líquida transparente sobre a base da composição). Este processo de separação invertida parece ser controlado cineticamente e ocorre mais depressa à medida que a densidade do produto se torna mais baixa.

Exemplo 3

Este exemplo mostra a importância da temperatura à qual a emulsão de surfactante pré-misturado é preparada.

Duas formulações, L e M, que possuem a mesma composição que no Exemplo 2, excepto que a quantidade de ácido esteárico foi aumentada de 0,1% para 0,2%, são preparadas como mostrado no Método A para a formulação L e pelo seguinte Método C para a formulação M.

Método C

O processo do Método A é repetido em todos os pormenores, excepto que a pré-mistura de emulsão dos ingredientes tensio-activos é preparada à temperatura ambiente e não é aquecida antes de ser pós-adicionada à dispersão de Carbopol tornada mais espessa que contém silicato, formadores e lixívia. Os reogramas para as formulações L e M são mostradas nas Figuras 11 e 12, respectivamente. Destes reogramas, observa-se que a formulação L é viscoelástica linear quer em G' quer em G'' , pelo que a formulação M é viscoelástica não-linear especialmente para o módulo elástico G' (G' à tensão de 1% - G' à tensão de 30% > 500 dines/cm²) e também para G'' (G'' à tensão de 1% - G'' à tensão de 30% • 300 dines/cm²).

A formulação L permanece estável após armazenagem à TA e a 38° C (100°F), durante pelo menos 6 semanas, após o que a formulação M experimenta separação de fase.

Exemplo Comparativo 1

A seguinte formulação é preparada sem quaisquer sais de potássio:

	<u>Peso %</u>
Água	Compensação
Carbopol 941	0,2
NaOH (50%)	2,4
TPP, Na (50%)	21,0
Silicato de Na (47,5%)	17,24
Lixívia (1%)	7,13
Ácido Esteárico	0,1
LPKN (5%)	3,2
Dowfax 3B2	0,8
Carbonato de sódio	5,0
Acrisol LMW 45-N	2,0

O procedimento empregue é análogo ao Método A do Exemplo 2, com o carbonato de sódio e com o Acrisol LMW 45-N (polímero de baixo peso molecular) a serem adicionados antes e depois, respectivamente, do silicato, TPP e lixívia, à dispersão de Carbopol 941 tornada mais espessa, seguida pela adição à pré-mistura de emulsão tensio-activa aquecida. O reograma é mostrado na Figura 13 e é não-linear com $G''/G' \text{ (tan } \delta) > 1$ ao longo da gama de variação da tensão de 5% a 80%.

Exemplo 4

As formulações A, B, C, D e K de acordo com este invento e as formulações comparativas F e um produto detergente líquido comercial para máquina automática de lavar loiça, como mostrado no Quadro 1 anterior, foram submetidas a ensaio de resíduo de garrafa por utilização de uma garrafa de polietileno corrente de 793,8 g (28 onças) semelhantes às garrafas para detergente líquido comercial corrente para lavagem de loiça.

Seis garrafas são cheias com as amostras respectivas e o produto é fornecido, com uma força mínima, em dosagens de 80 gramas, com um período de repouso de 2 minutos entre dosagens, até o fluxo parar. Neste ponto, a garrafa é agitada vigorosamente para tentar expelir o produto adicional.

A quantidade de produto remanescente na garrafa é medida como uma porcentagem do produto total originalmente introduzido na garrafa. Os resultados são mostrados a seguir.

Resíduo na Garrafa

<u>Formulação</u>	<u>Resíduo</u>
A	8
B	10
C	6
D	5
K	7
F*	4
Produto Comercial	20

* A amostra separa-se após envelhecimento.

Exemplo 5

as seguintes fórmulas A-I foram preparadas de acordo com o processo do Exemplo 1.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Carbopol 941	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Acrysol LMW45N	0	0,5	1,0	2,0	2,0	0,5	1,0	2,0	2,0
NaOH (50%)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
LPKN (5%)	3,2	2,4	2,4	3,2	3,2	2,4	2,4	3,2	3,2
Ácido Esteárico	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
DOWFAX 3B-2	0,8	0,8	0,8	0,8	1,0	0,8	0,8	0,8	0,8
Silicato de Sódio (47,5%)	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0
Pirofosfato de Potássio	15,0	15,0	15,0	20,0	20,0	15,0	15,0	20,0	20,0
Tripolifosfato de Sódio	12,0	12,0	12,0	7,0	7,5	12,0	12,0	7,0	7,0
Hipoclorito de Sódio (13%)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Água	37,25	37,55	37,05	35,25	34,55	37,50	37,0	35,20	35,1976
Highlight #3						0,05	0,05	0,05	0,05
CI Green Pigment #7									0,0024
Densidade	1,30	1,30	1,37	1,37	1,37				
¹ n	11,100	12,100	12,000	11,600	10,000	12,800	16,000	8,800	

¹ Viscosidade de Brookfield medida à temperatura ambiente, fuso #4, a 20 rpm (em N·s·m⁻²)

Exemplo 6

As fórmulas A-B foram preparadas de acordo com o processo do Exemplo 1.

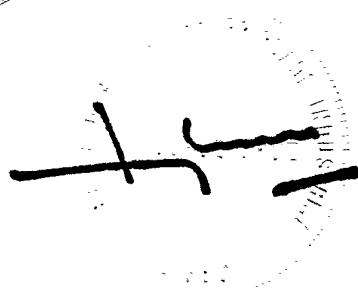
	A	B
Poligel DK (5%)	20,0	20
Silicato de Na (47,5%)	20,83	20,83
NaOH (50%)	4,5	4,5
KTPP (60%)	33,92	33,92
NaTPP	5,26	5,26
LPKn-158	0,16	0,16
Dowfax 3B2	0,5	0,5
Histireno do ácido esteárico 5016	0,06	0,07
Lixívia (10,99%)	10,92	10,92
Fragância	0,05	0,05
Corante	0,003	0,003
Água	compensação	compensação
Estabilidade - 1 semana	estável sem separação	estável sem separação
1 mês	estável sem separação	estável sem separação
Viscosidade inicial ¹	7600 cps	8700 cps
2 semanas	7700 cps	9300 cps.
1 mês	7600 cps	10.600 cps

¹ Viscosidade de Brookfield medida à temperatura ambiente a um fuso de #4, a 20 RPM.

Lisboa, 29 de Maio de 1992

J. PEREIRA DA CRUZ
 Agente Oficial da Propriedade Industrial
 RUA VICTOR CORDON, 10-A 3.º
 1200 LISBOA

100532



REIVINDICAÇÕES:

1ª.- Composição detergente líquida, aquosa, viscoelástica, linear para máquinas automáticas de lavar loiça, caracterizada por compreender aproximadamente em peso:

(a) 5 a 40% de pelo menos um sal estruturador de metal alcalino para detergentes, em que o referido sal estruturador de metal alcalino para detergentes é seleccionado dentro do grupo que consiste essencialmente em tripolifosfato de metal alcalino, pirofosfato de metal alcalino, metafosfato de metal alcalino, carbonato de metal alcalino, citrato de metal alcalino e nitriloacetato de metal alcalino e suas misturas;

(b) 0 a 8% de hidróxido de metal alcalino;

(c) 0 a 5% de um material activo detergente orgânico, dispersível em água, estável em presença de um agente de branqueamento à base de cloro ;

(d) 0 a 1,5% de agente supressor de espuma estável em presença de um agente de branqueamento de cloro;

(e) composto de branqueamento à base de cloro numa quantidade suficiente para proporcionar 0,2 a 4% de cloro disponível;

(f) 0,1 a 2,0% de um agente espessante à base de homopolímero de poliacrilato linear de ligações cruzadas com um peso molecular de 2 000 000 a 4 000 000; em que o referido agente espessante está praticamente isento de solventes aromáticos;

(g) 0 a 2% de um ácido gordo de cadeia longa ou um sal metálico de um ácido gordo;

(h) 0 a 15% de um poliacrilato de ligações não cruzadas com um peso molecular de 1 000 a 100 000 ; e

(i) água,

em que a fase aquosa inclui tanto iões de sódio como de potássio com uma relação em peso de K/Na de 1/2 a 45/1, em que

praticamente todos os componentes normalmente sólidos da composição estão presentes dissolvidos na fase aquosa, e praticamente toda a quantidade da água na composição está fortemente ligada ao agente espessante do tipo homopolímero do ácido poliacrílico linear de ligação cruzada, em que a referida composição possui uma massa volúmica de $1,26 \text{ g/cm}^3$ a $1,42 \text{ g/cm}^3$ e em que a referida composição não exhibe separação de fases e permanece homogênea, quando a referida composição é centrifugada a 1000 rpm durante 30 minutos.

2ª.- Composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por o referido sal estruturador de metal alcalino ser uma mistura de tripolifosfato de sódio e tripolifosfato de potássio.

3ª.- Composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por o referido sal estruturador de metal alcalino ser uma mistura de tripolifosfato de sódio e pirofosfato de potássio.

4ª.- Composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por o referido sal estruturador de metal alcalino ser uma mistura de tripolifosfato de sódio e tripolifosfato de potássio e pirofosfato de potássio e suas misturas.

5ª.- Composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por o ácido gordo de cadeia longa ou o seu sal estar presente numa quantidade de 0,005 a 2,0% em peso.

6ª.- Composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por compreender ainda até 2% em volume, com base no volume total da composição, de ar na forma de bolhas finamente dispersas.

7ª.- Composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por o agente espessante de ácido poliacrílico de ligação cruzada estar presente numa quantidade de 0,02 a 1,75% em peso da composição.

8ª.- Composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por a relação de K/Na variar entre 1/1 e 3/1.

9ª.- Composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por o composto de branqueamento à base de cloro ser hipoclorito de sódio.

10ª.- Composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por compreender ainda uma fragância.

11ª.- Composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por compreender ainda uma corante ou um pigmento.

Lisboa, 29 de Maio de 1992



J. PEREIRA DA CRUZ

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

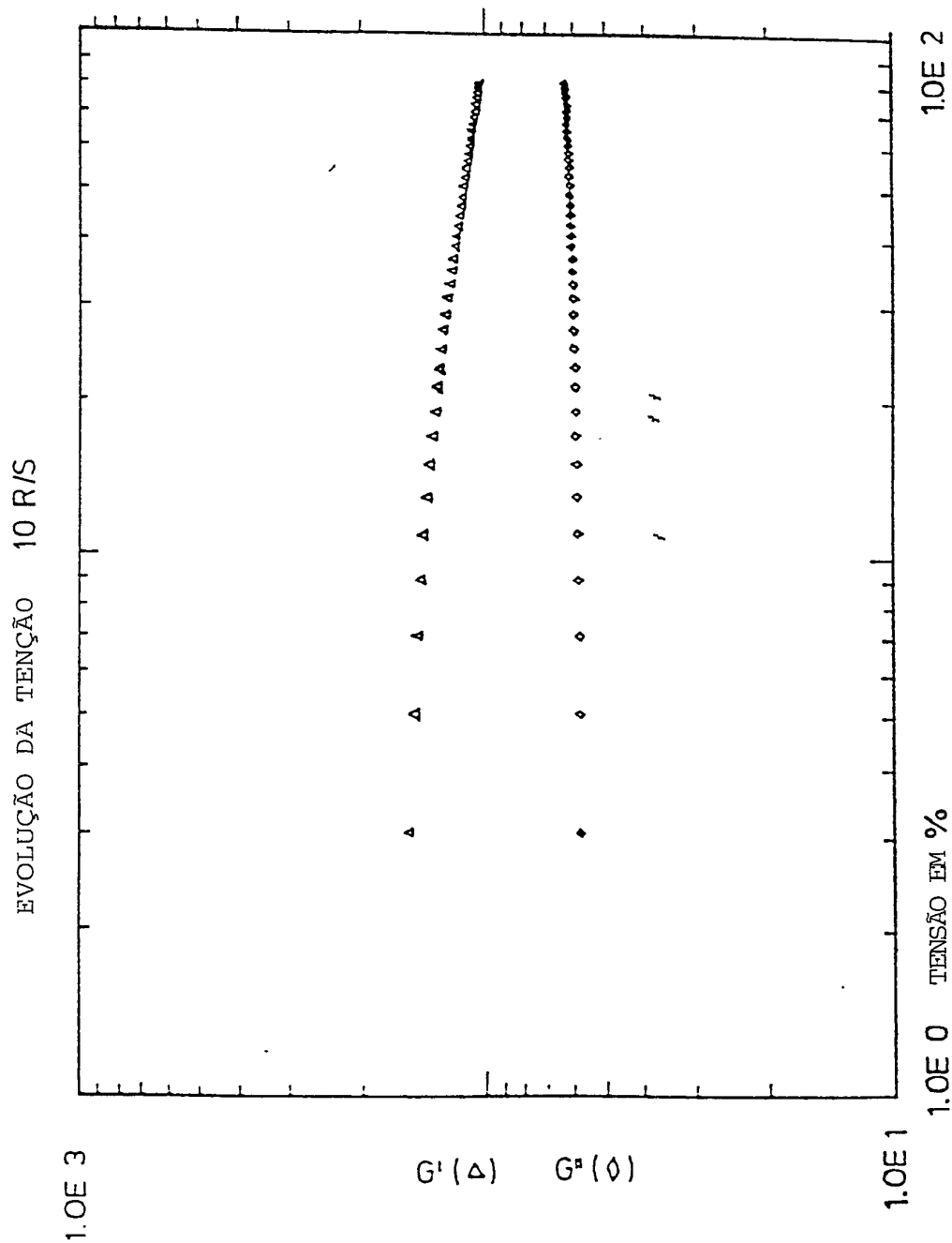
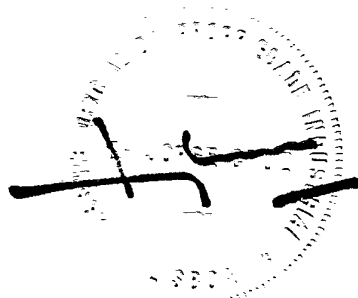


FIG.1



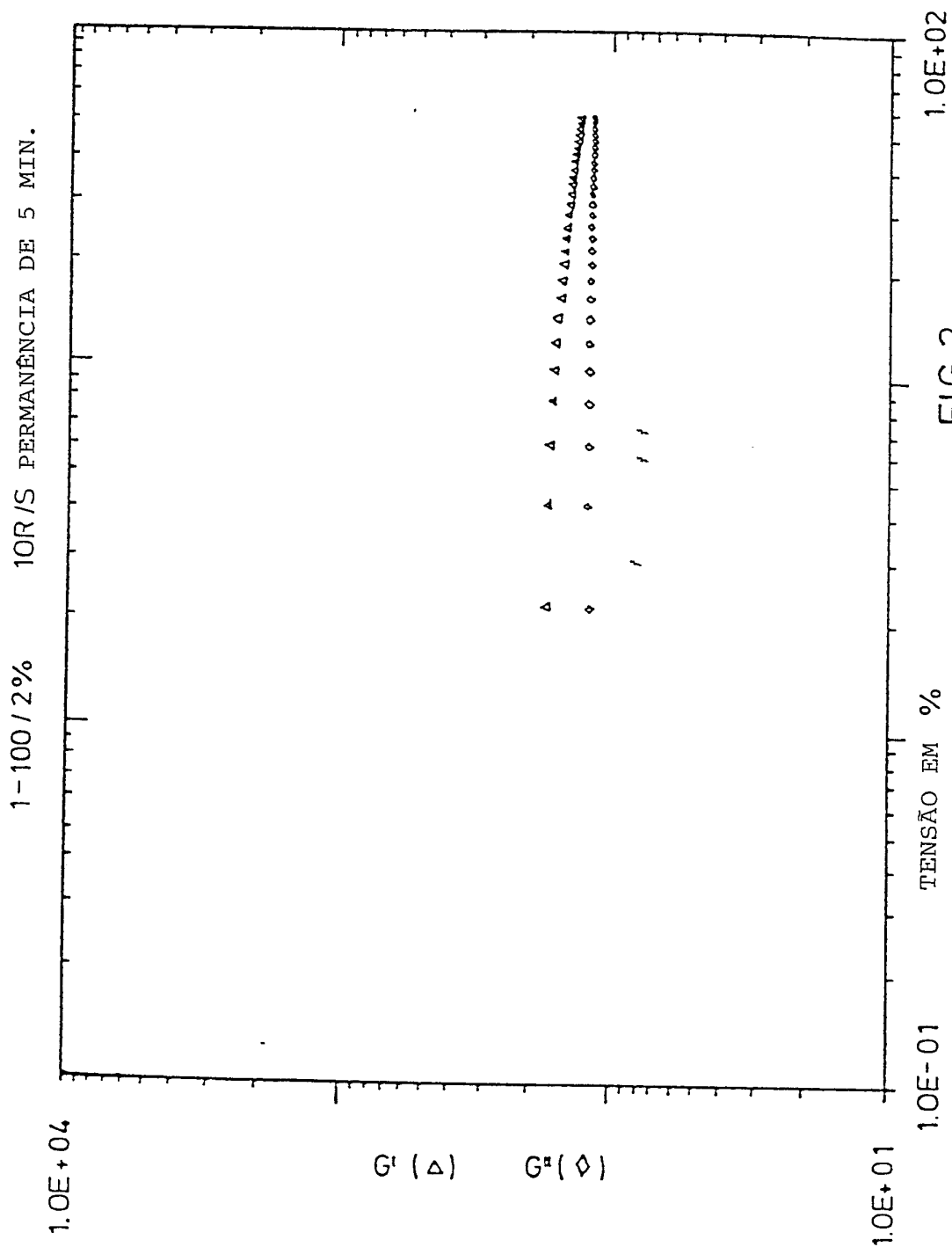


FIG. 2

11

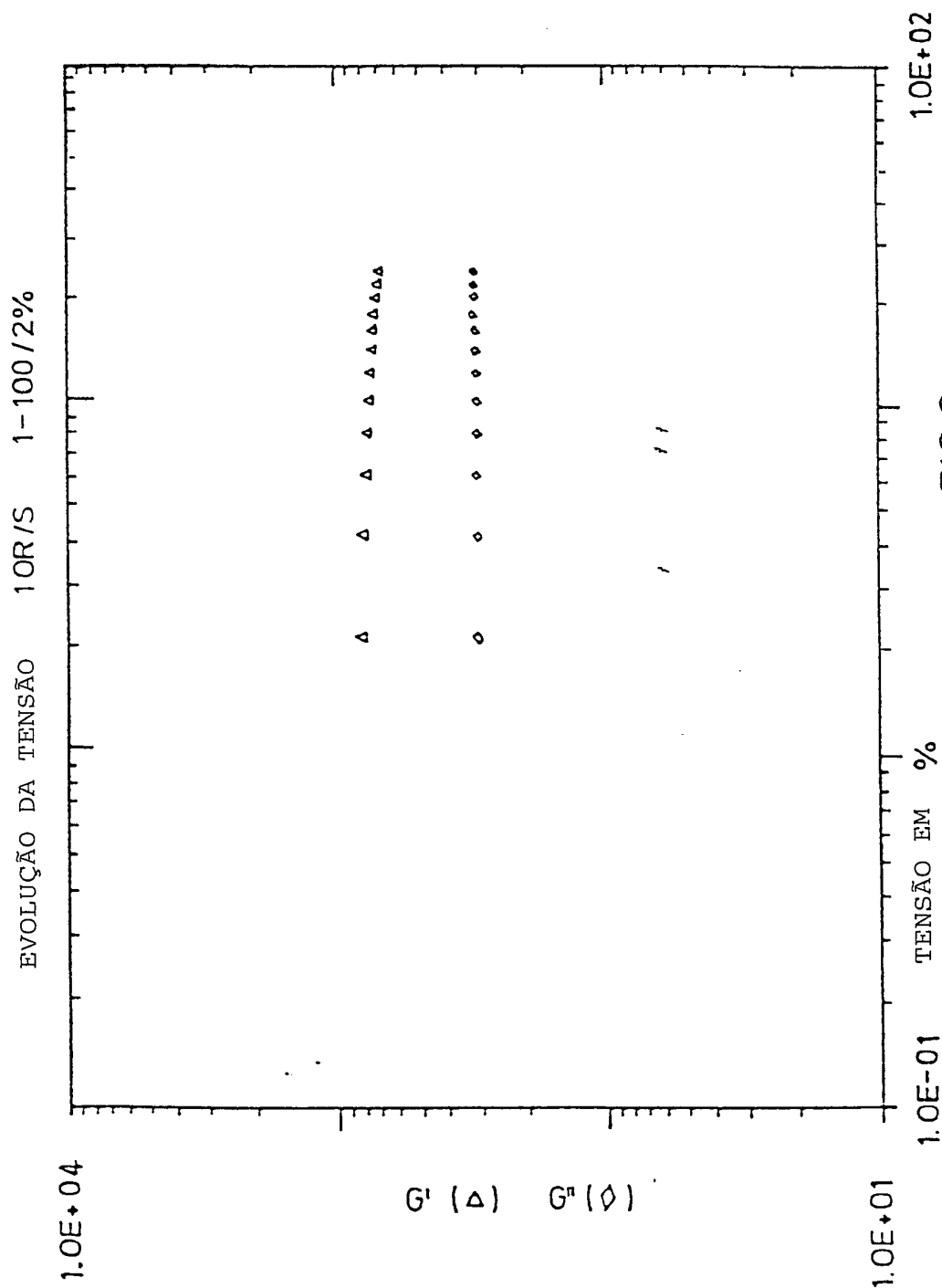
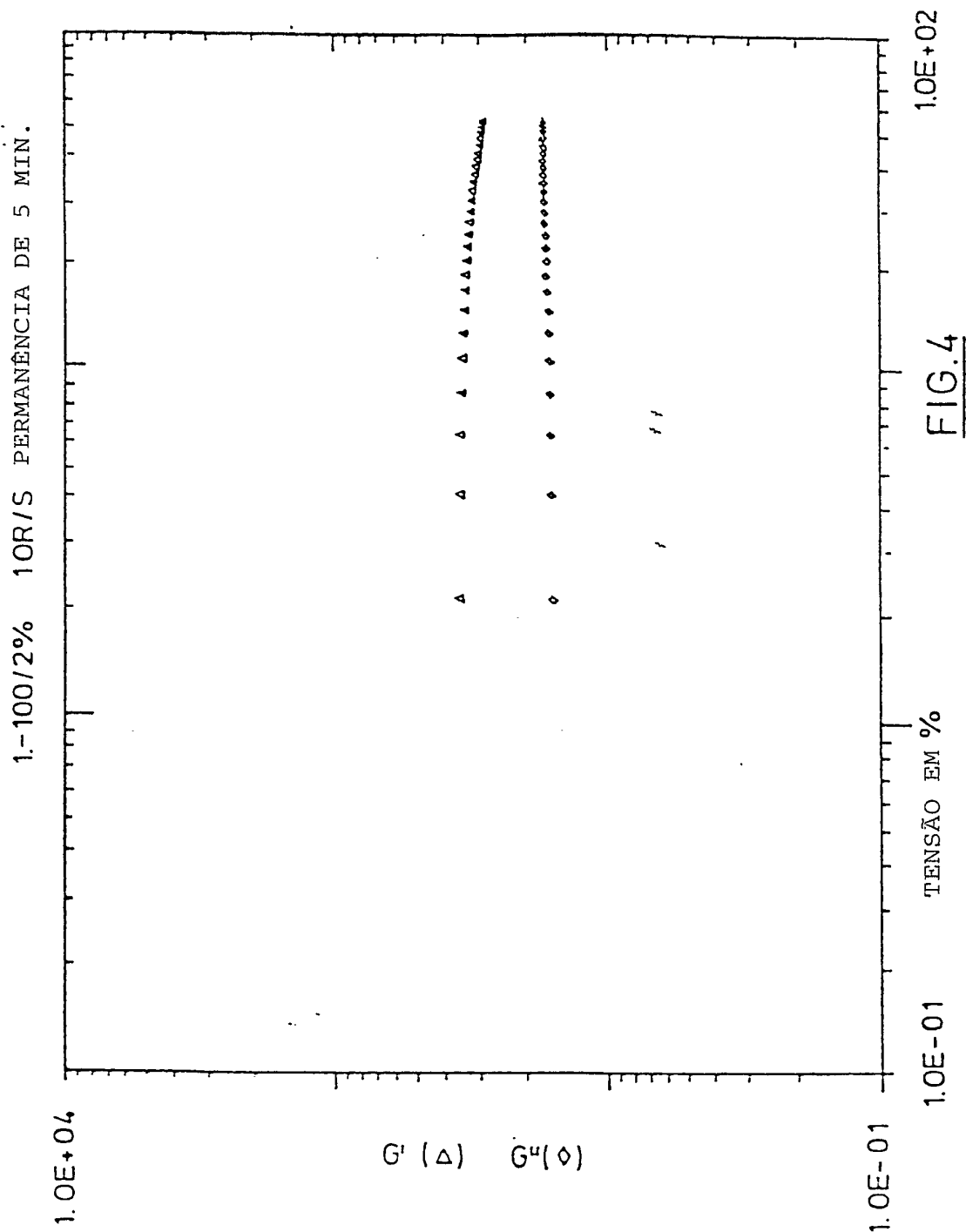
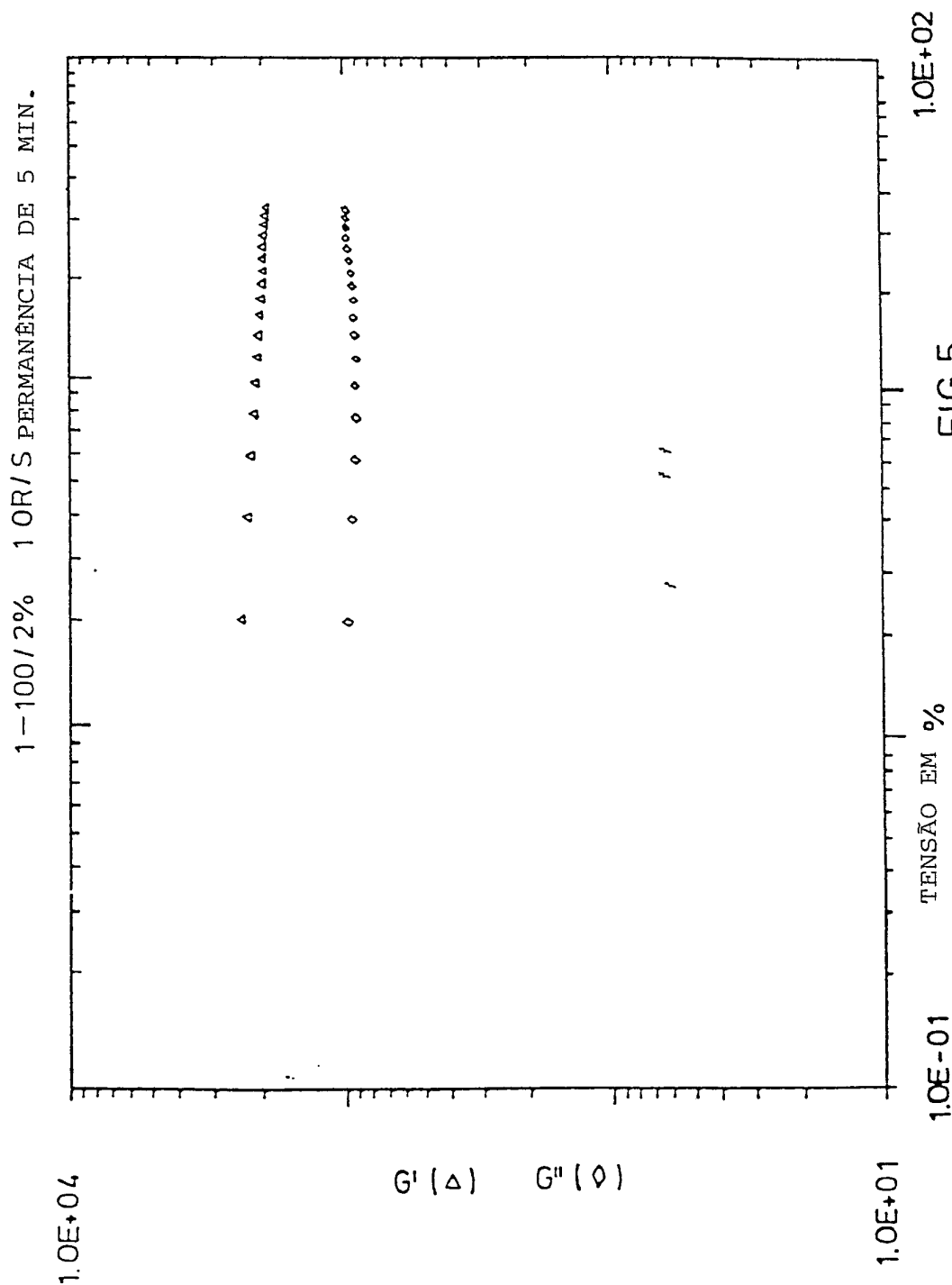


FIG.3





11

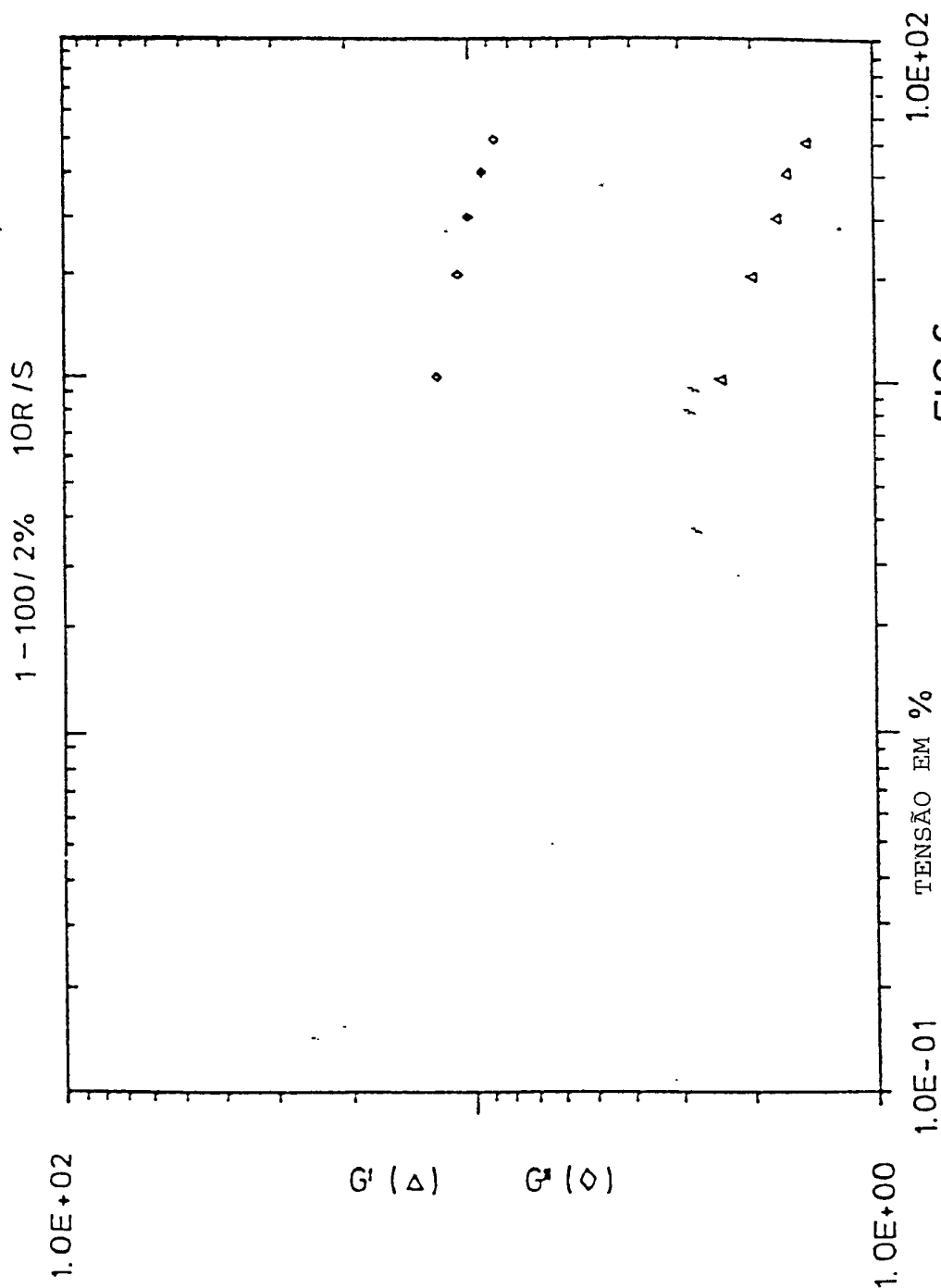


FIG. 6

1-100/2% 1DR/S PERMANÊNCIA DE 5 MIN.

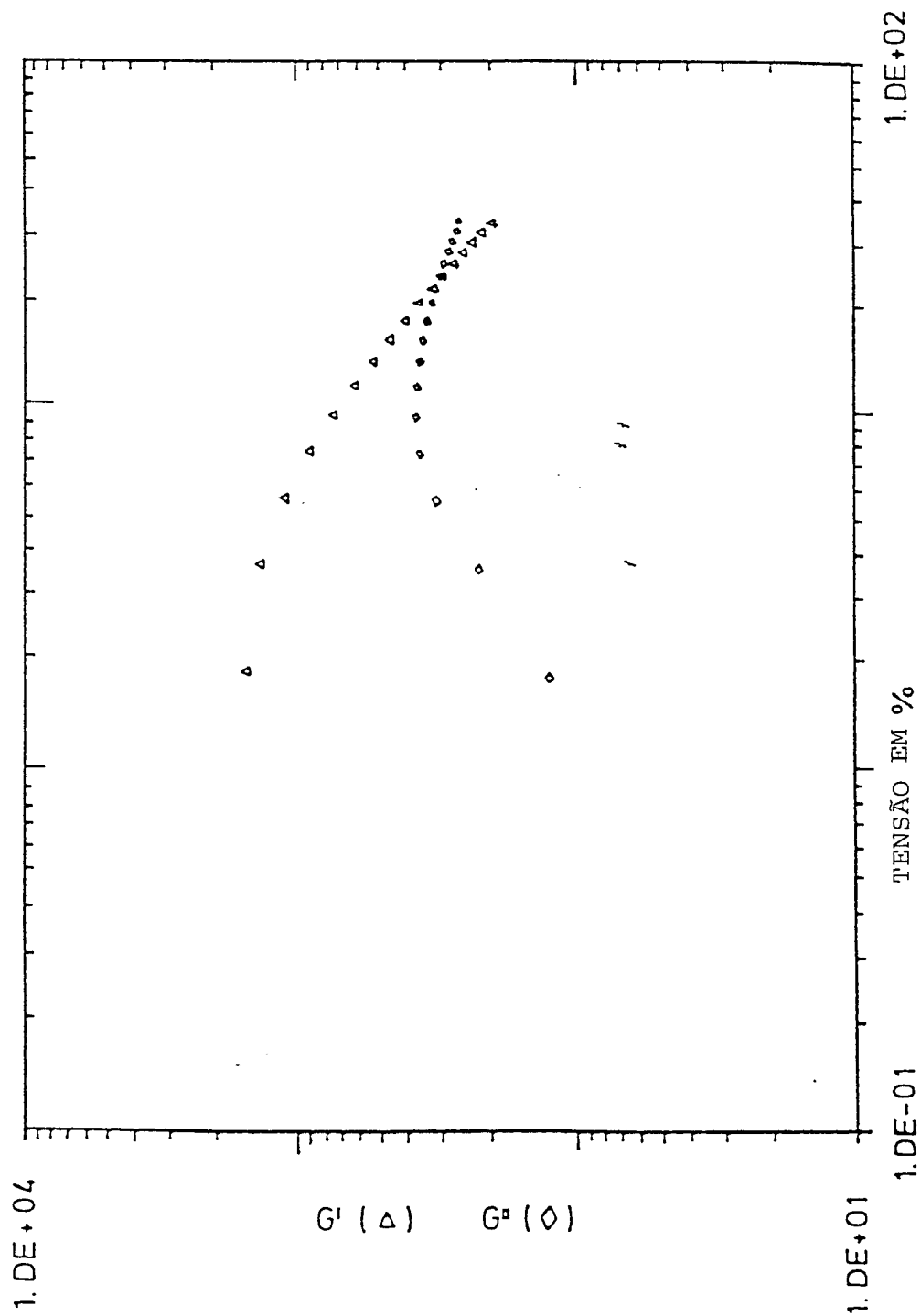


FIG. 7

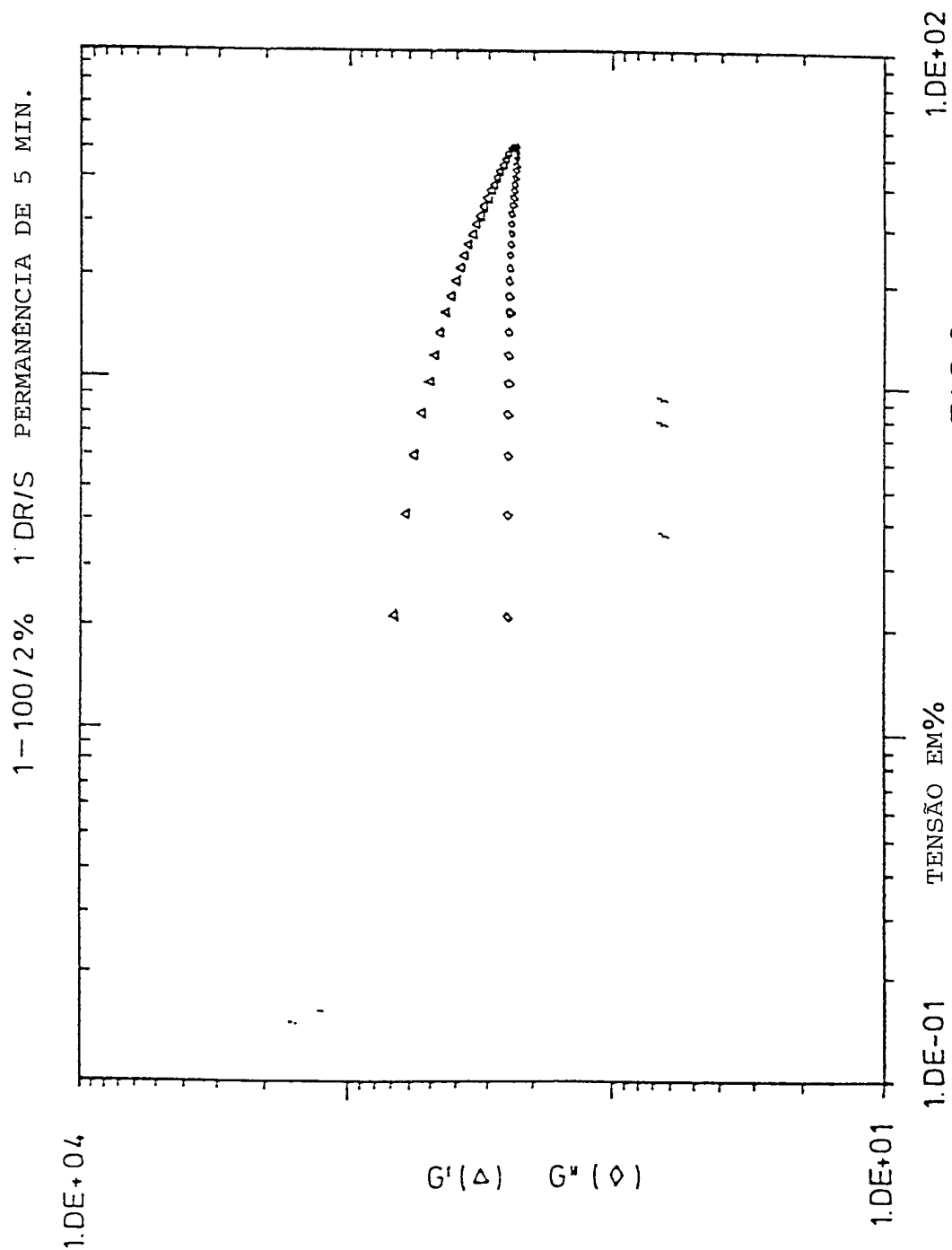


FIG. 8

Handwritten signature or mark.

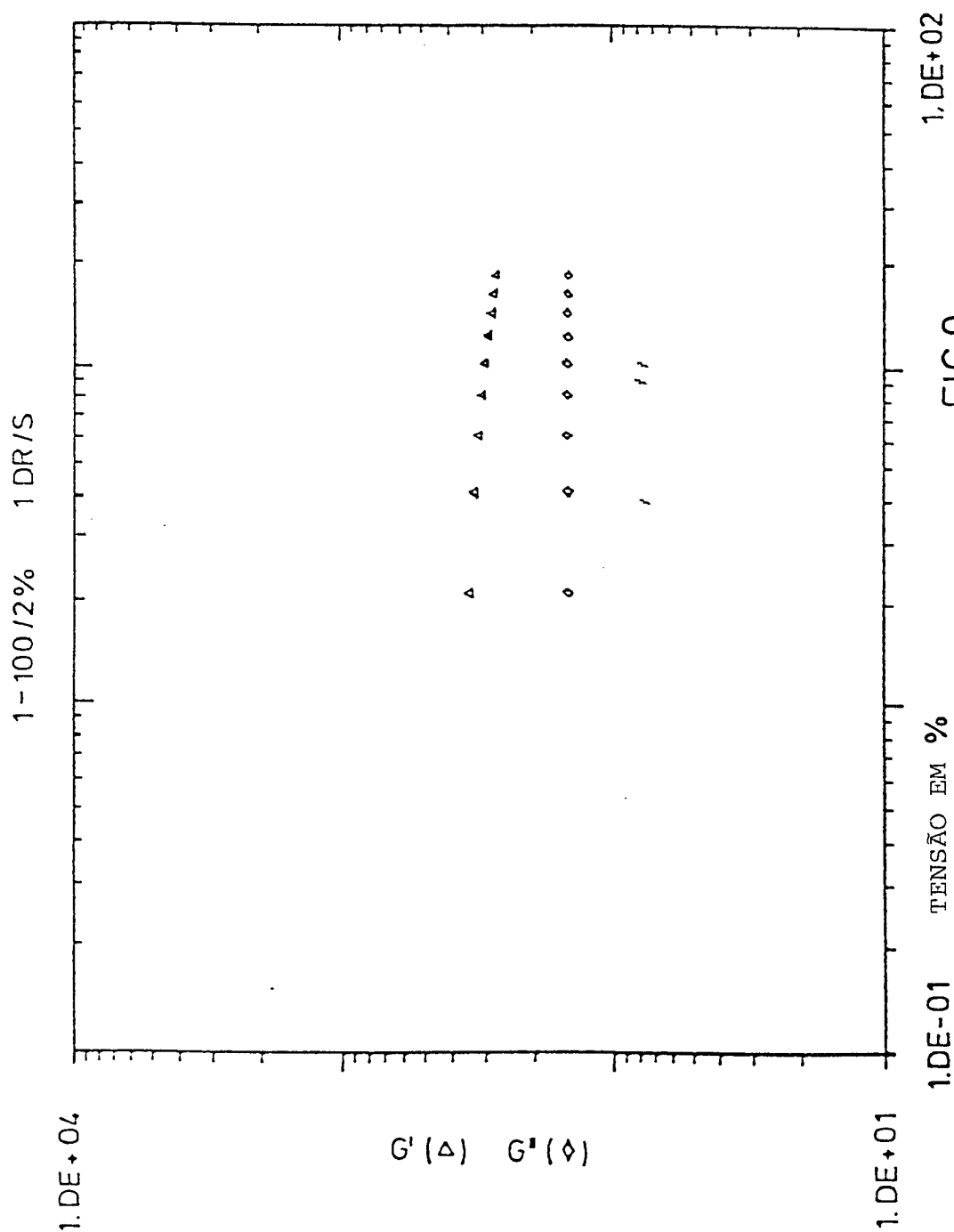


FIG. 9

11

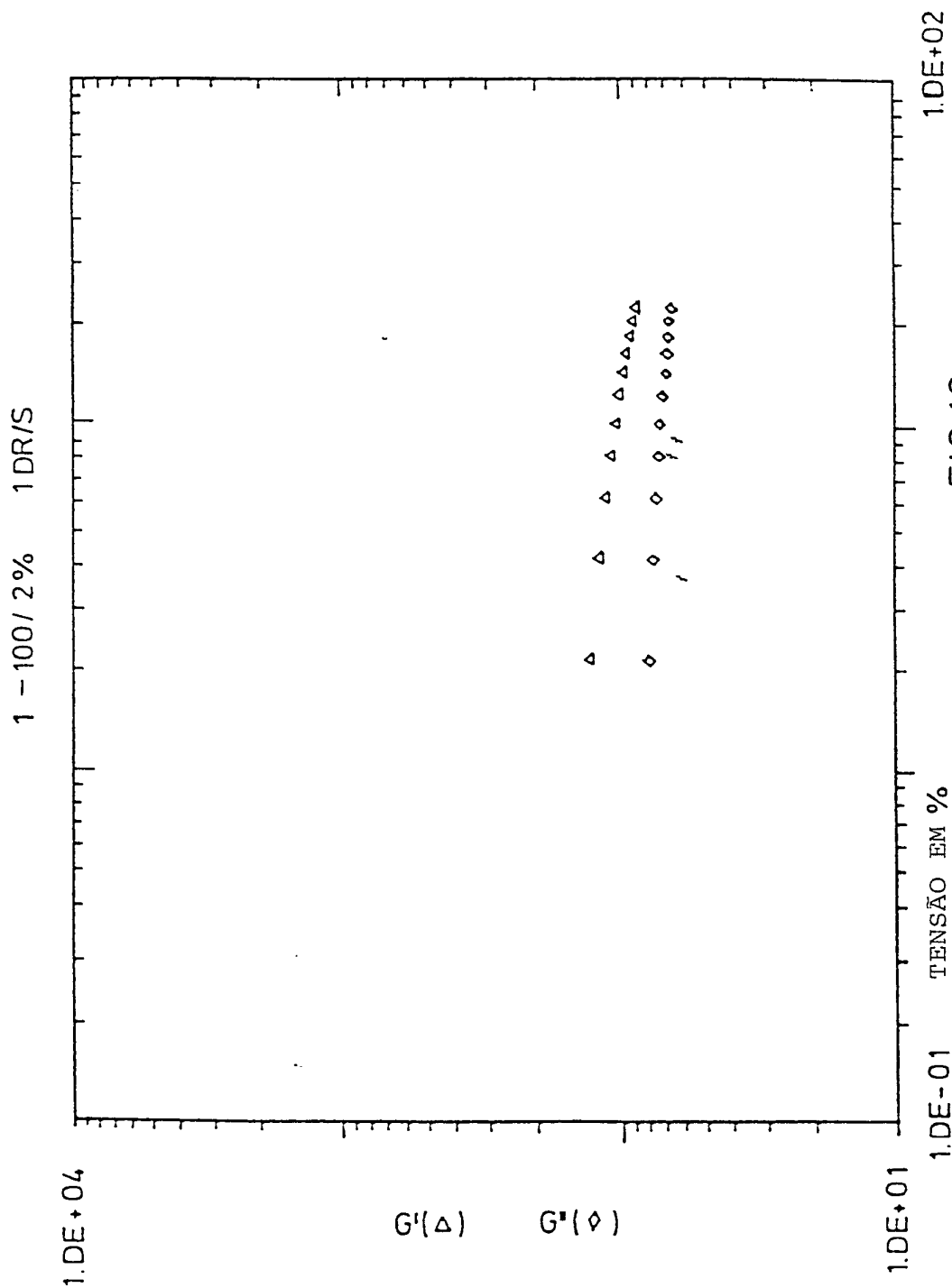


FIG.10

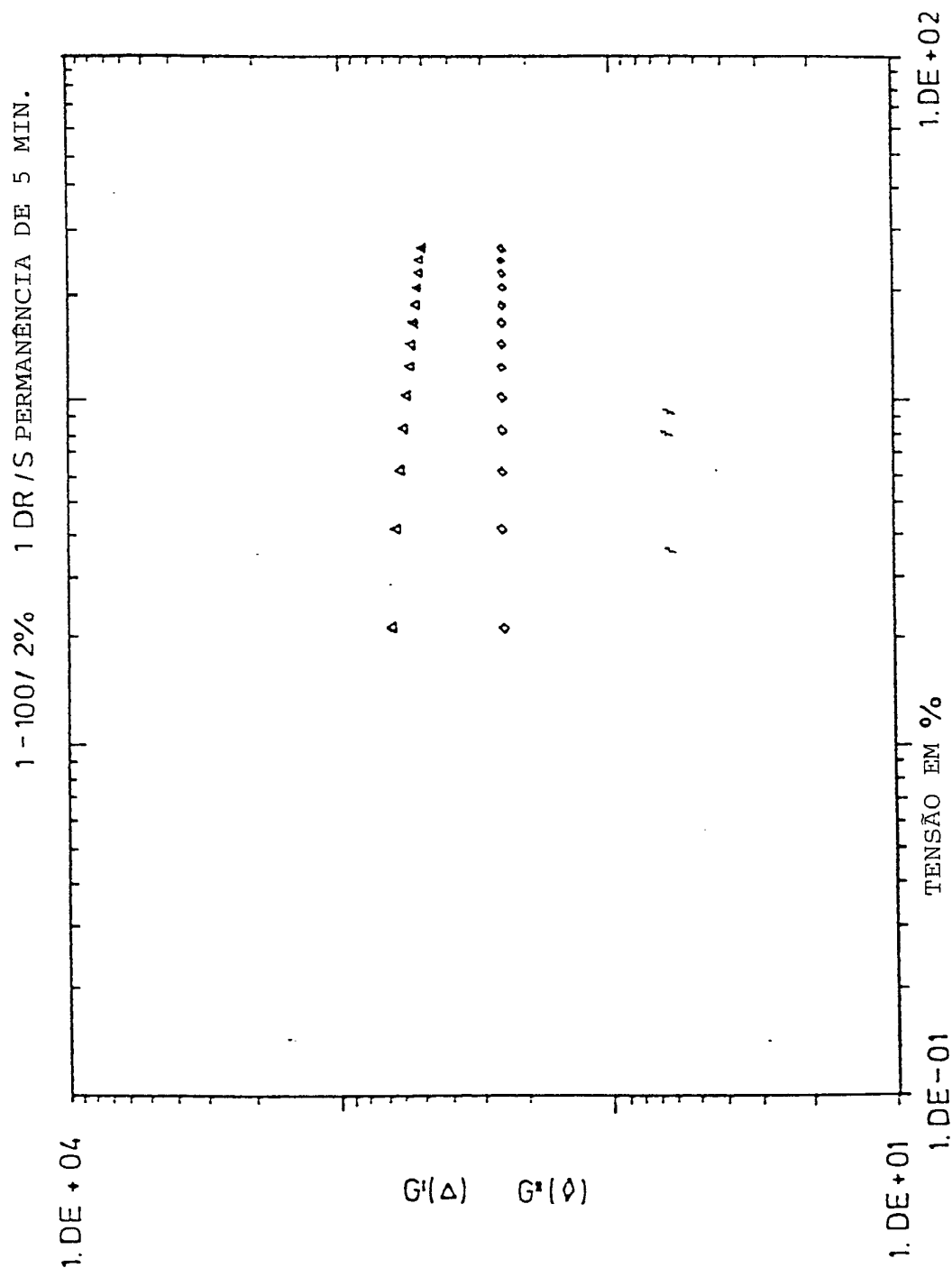


FIG. 11

11

1-100/2% 1 DR/S PERMANÊNCIA DE 5 MIN.

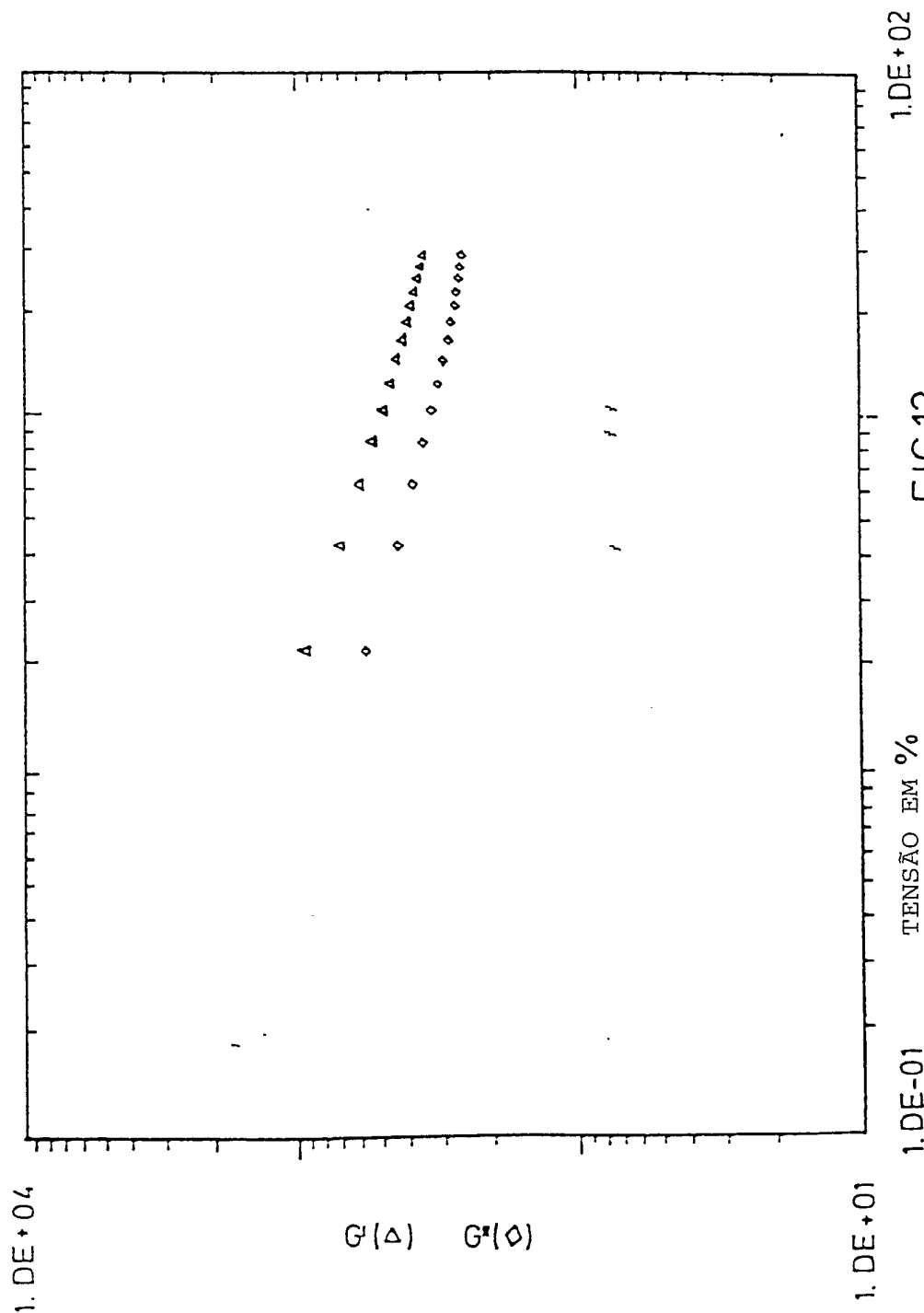


FIG.12

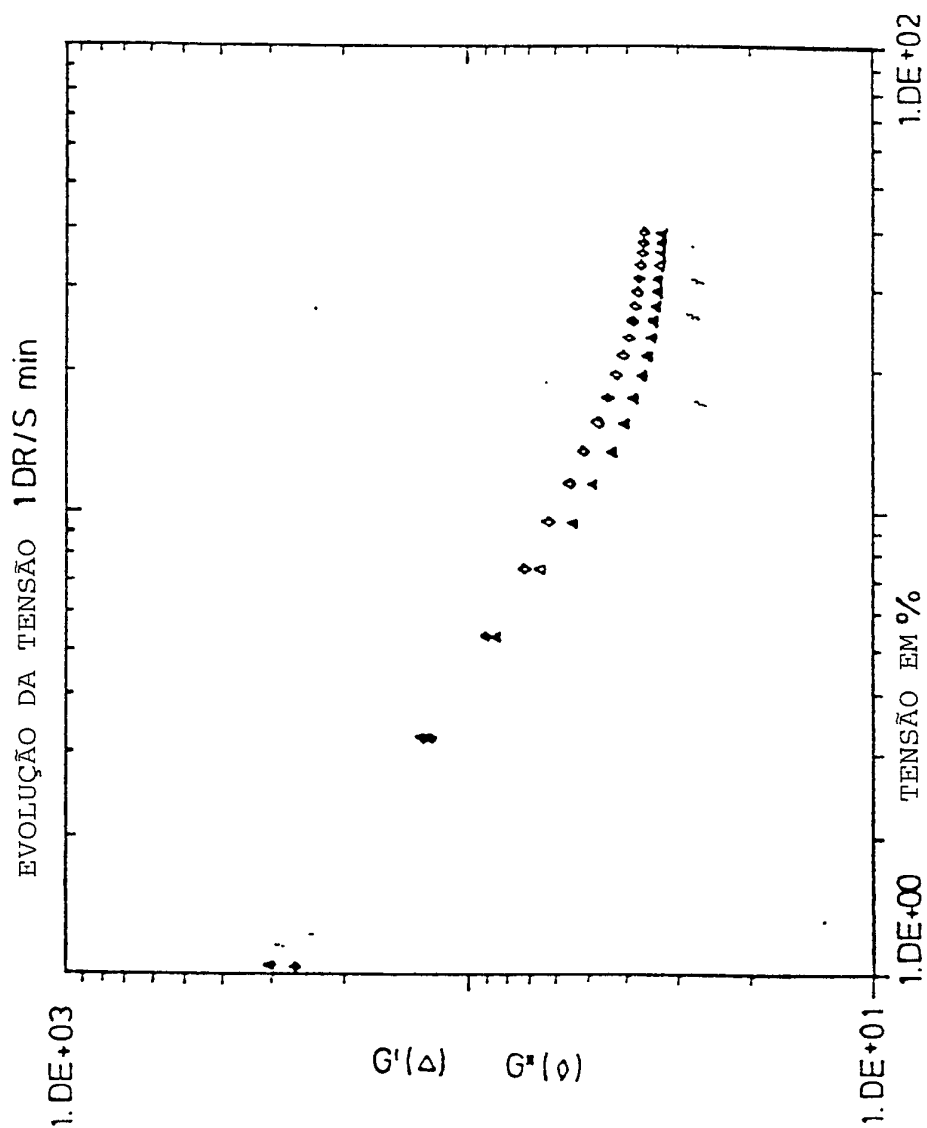


FIG.13