



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

(21) **PI 1101062-2 A2**

(22) Data de Depósito: 04/03/2011
(43) Data da Publicação: 27/11/2012
(RPI 2186)



(51) *Int.Cl.:*
C11D 3/37

(54) Título: COMPOSIÇÃO DETERGENTE PARA LAVAGEM AUTOMÁTICA DE LOUÇA

(30) Prioridade Unionista: 09/03/2010 US 61/311922

(73) Titular(es): Rohm And Haas Company

(72) Inventor(es): Jan Edward Shulman, Joseph Manna, Marianne Patricia Creamer

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DETERGENTE PARA LAVAGEM AUTOMÁTICA DE LOUÇA. Uma composição detergente para lavagem automática de louça, tendo pelo menos dois componentes. O primeiro componente é um polímero que contém resíduos polimerizados de pelo menos um monômero de ácido carboxílico C₃-C₆ e um grupo terminal hidróxi. O segundo componente é um reforçador biodegradável selecionado dentre ácido nitrilotriacético, ácido etilenodiaminatetraacético, ácido dietilenotriaminapentaacético, ácido glicina-N,N-diacético, ácido metilglicina-N,N-diacético, ácido 2-hidroxi-etiliminodiacético, ácido glutâmico-ácido N,N-diacético, 3-hidróxi-2,2'-iminodissuccinato, ácido S,S-etilenodiaminadissuccinato aspártico-ácido diacético, ácido N,N'-etilenodiamina dissuccínico, ácido iminodissuccínico, ácido aspártico, ácido aspártico-N,N-diacetato, ácido beta-alaninadiacético, ácido poliaspártico, sais destes e combinações destes.

“COMPOSIÇÃO DETERGENTE PARA LAVAGEM AUTOMÁTICA DE LOUÇA”

Fundamentos

5 Esta invenção diz respeito em geral a uma formulação que minimize depósitos inorgânicos misturados em sistemas automáticos de lavagem de louça, não fosfato ou baixos em fosfato.

Os detergentes de lavagem de louça automática são geralmente reconhecidos como uma classe de composições detergentes distintas daquelas usadas para lavagem de tecidos ou tratamento de água. Os detergentes de lavagem de louça automática são necessários para produzir uma aparência sem manchas e livre de películas sobre os itens lavados após um ciclo completo de limpeza. As composições livres de fosfato ou baixa em fosfato dependem dos reforçadores sem fosfato, tais como os sais de citrato, carbonato, silicato, dissilicato, bicarbonato, aminocarboxilatos e outros para sequestrar o cálcio e o magnésio da água pesada e, após a secagem, podem deixar um depósito insolúvel visível. Os polímeros feitos de ácido (met)acrílico e de ácido maléico são conhecidos para uso na inibição de incrustações ou outros depósitos insolúveis produzidos dos reforçadores não fosfato. Por exemplo, a WO 2009/123322 descreve polímeros produzidos de ácido acrílico, ácido maléico e um monômero sulfonado em uma composição que contenha reforçadores biodegradáveis. Entretanto, esta referência não descreve as composições desta invenção.

O problema apresentado por esta invenção é encontrar uma composição capaz de reduzir a formação de depósitos inorgânicos misturados.

25 Apresentação Da Invenção

A presente invenção é direcionada a uma composição detergente de lavagem de louça automática, que compreende: (a) um polímero que contenha resíduos polimerizados de pelo menos um monômero de ácido carboxílico C₃-C₆ e um grupo terminal hidróxi; e (b) um reforçador

biodegradável selecionado do grupo que consista em ácido nitrilotriacético, ácido etilenodiaminatetraacético, ácido dietilenotriaminapentaacético, ácido glicina-N,N-diacético, ácido metilglicina-N,N-diacético, ácido 2-hidroxi-etiliminodiacético, ácido glutâmico-ácido N,N-diacético, 3-hidróxi-2,2'-iminodissuccinato, ácido S,S-etilenodiaminadissuccinato aspártico-ácido diacético, ácido N,N'-etilenodiamina dissuccínico, ácido iminodissuccínico, ácido aspártico, ácido aspártico-N,N-diacetato, ácido beta-alaninadiacético, ácido poliaspártico, sais destes e combinações destes; em que o polímero da seção (a) tem menos do que 5 % molares de monômeros de ácido sulfônico.

10 Descrição Detalhada

Todos os percentuais são percentuais em peso (% em peso), a menos que de outra forma indicado, e todas as temperaturas são apresentadas em °C, a menos que de outra forma indicado. Os pesos moleculares médios ponderados, M_w , são medidos por cromatografia de permeação em gel (GPC) com o uso de padrões de ácido poliacrílico, como é conhecido na técnica. As técnicas da GPC são examinadas em detalhes em *Modern Size Exclusion Chromatography*, W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly; Wiley-Interscience, 1979, e em *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, J. P. Sibilía; VCH, 1988, pp. 81-84. Os pesos moleculares aqui relatados são em unidades de daltons. Como aqui usado, o termo “(met)acrílico” refere-se a acrílico e metacrílico. Preferivelmente, os reforçadores biodegradáveis se acham presentes como sais de sódio, de potássio ou de lítio; preferivelmente sódio ou potássio; preferivelmente sódio. Reforçadores biodegradáveis preferidos incluem o ácido glicina-N,N-diacético, o ácido metilglicina-N,N-diacético, o ácido 2-hidroxi-etiliminodiacético, o ácido poliaspártico, o ácido iminodissuccínico, 3-hidróxi-2,2'-iminodissuccinato, ácido glutâmico-ácido N,N-diacético e os sais destes. Preferivelmente, a composição é “livre de fósforo”, isto é, ela contém menos do que 0,5 % em peso de fósforo (como fósforo elementar), alternativamente menos do que 0,2 % em peso,

alternativamente menos do que 0,1 % em peso, alternativamente nenhum fósforo detectável. Preferivelmente, a composição é “baixa em fosfato”, isto é, ela contém de 0,5 a 3 % em peso de fósforo (como fósforo elementar), preferivelmente de 0,5 a 1,5 % em peso. Preferivelmente, a composição contém menos do que 2 % em peso de compostos de fosfonato de baixo peso molecular (menos do que 1.000) [por exemplo, o ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico (HEDP), e sais], preferivelmente menos do que 1 % em peso, de preferência menos do que 0,5 % em peso, de preferência menos do que 0,2 % em peso, de preferência menos do que 0,1 % em peso. Um “monômero de ácido carboxílico C₃-C₆” é um composto monoetilenicamente insaturado tendo um ou dois grupos de ácido carboxílico, por exemplo o ácido (met)acrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, anidrido maléico, ácido crotônico, etc. Preferivelmente, o polímero compreende pelo menos 50 % em peso de resíduos polimerizados de pelo menos um monômero de ácido carboxílico C₃-C₆, preferivelmente pelo menos 60 % em peso, preferivelmente pelo menos 70 % em peso, preferivelmente pelo menos 80 % em peso, preferivelmente pelo menos 85 % em peso, preferivelmente pelo menos 90 % em peso, preferivelmente pelo menos 95 % em peso, preferivelmente pelo menos 98 % em peso, preferivelmente pelo menos 99 % em peso. Preferivelmente, o monômero de ácido carboxílico C₃-C₆ é um monômero de ácido carboxílico C₃-C₄, preferivelmente um selecionado dentre ácido (met)acrílico e ácido maléico; preferivelmente o monômero de ácido carboxílico C₃-C₆ compreende ácido metacrílico, ácido acrílico e ácido maléico.

Preferivelmente, o polímero compreende de 55 a 80 % em peso de ácido acrílico, de 10 a 30 % em peso de ácido metacrílico, e de 5 a 20 % em peso de ácido maléico; preferivelmente, 60 a 75 % em peso de ácido acrílico, 15 a 25 % em peso de ácido metacrílico, e de 7 a 15 % em peso de ácido maléico; preferivelmente 65 a 72 % em peso de ácido acrílico, 15 a 25

% em peso de ácido metacrílico e de 8 a 13 % em peso de ácido maléico.

Preferivelmente, o grupo terminal hidróxi é um grupo produzido pela polimerização dos monômeros constituintes com o uso de um iniciador que compreenda o peróxido de hidrogênio. Quando produzido por este método, deve-se esperar cadeias poliméricas com grupos terminais de sulfato, bem como aquelas que tenham grupos terminais hidróxi.

Um “monômero de ácido sulfônico” é aquele que tem uma ligação dupla de carbono-carbono e um ácido sulfônico ou seus sais de metal alcalino ou de amônio. Preferivelmente, o polímero contém menos do que 3 % molares de monômeros de ácido sulfônico, preferivelmente menos do que 2 % molares, preferivelmente menos do que 1 % molar, preferivelmente menos do que 0,5 % molar, preferivelmente menos do que 0,1 % molar. Os monômeros de ácido sulfônico incluem monômeros acrílicos sulfônicos, por exemplo, o ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfônico (AMPS), o ácido aliloxibenzenossulfônico, o ácido metalil-sulfônico e o ácido (met)alilóxi benzenossulfônico, e os sais destes.

Outros resíduos de monômeros polimerizados que podem estar presentes no polímero incluem, por exemplo, ésteres de (met)acrilato não iônicos, monômeros catiônicos, dicarboxilatos mono-insaturados, (met)acrilamidas saturadas, ésteres vinílicos, amidas de vinila (incluindo, por exemplo, a N-vinilpirrolidona), monômeros sulfonados, estireno e α -metilestireno.

O peso total dos reforçadores biodegradáveis na composição é de 2 a 40 % em peso do peso total da composição. Preferivelmente, o peso total dos reforçadores biodegradáveis é de pelo menos 5 % em peso, preferivelmente de pelo menos 7 % em peso, preferivelmente de pelo menos 8 % em peso, preferivelmente de pelo menos 9 % em peso, preferivelmente de pelo menos 10 % em peso. De preferência, o peso total dos reforçadores biodegradáveis é de não mais do que 35 % em peso, preferivelmente de não

mais do que 30 % em peso, preferivelmente de não mais do que 25 % em peso, preferivelmente de não mais do que 20 % em peso, preferivelmente de não mais do que 17 % em peso, preferivelmente de não mais do que 15 % em peso, preferivelmente de não mais do que 14 % em peso, preferivelmente de não mais do que 13 % em peso, preferivelmente de não mais do que 12 % em peso. De preferência, a composição ainda compreende um citrato de metal alcalino, carbonato, bicarbonato e/ou aminocarboxilato. Preferivelmente, a quantidade de citrato de metal alcalino é de 0,01 a 40 % em peso, preferivelmente de não mais do que 35 % em peso, preferivelmente de não mais do que 30 % em peso, preferivelmente de não mais do que 25 % em peso, preferivelmente de não mais do que 20 % em peso.

Preferivelmente, o polímero contém não mais do que 40 % de resíduos polimerizados de ésteres de ácido acrílico ou metacrílico, preferivelmente não mais do que 30 % em peso, preferivelmente não mais do que 20 % em peso, preferivelmente não mais do que 10 % em peso, preferivelmente não mais do que 5 % em peso, preferivelmente não mais do que 2 % em peso, preferivelmente não mais do que 1 % em peso, preferivelmente não mais do que 0,5 % em peso. Preferivelmente, o polímero compreende pelo menos 70 % em peso de resíduos polimerizados de monômeros selecionados de ácido (met)acrílico e ácido maléico, e não mais do que 30 % em peso de resíduos polimerizados de ésteres de ácido acrílico ou metacrílico; preferivelmente pelo menos 80 % em peso de resíduos polimerizados de monômeros selecionados de ácido (met)acrílico e ácido maléico, e não mais do que 20 % em peso de resíduos polimerizados de ésteres de ácido acrílico ou metacrílico.

Preferivelmente, o polímero tem M_w de 1.000 a 90.000. Preferivelmente o M_w é de pelo menos 2.000, preferivelmente de pelo menos 3.000, preferivelmente de pelo menos 5.000, preferivelmente de pelo menos 7.000, preferivelmente de pelo menos 10.000. De preferência o M_w é de não

mais do que 70.000, preferivelmente de não mais do que 50.000, preferivelmente de não mais do que 40.000, preferivelmente de não mais do que 30.000, preferivelmente de não mais do que 20.000.

5 O polímero pode ser usado em combinação com outros polímeros úteis para controlar depósitos insolúveis nas lavagens automáticas de pratos, incluindo, por exemplo, polímeros contendo combinações de resíduos de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico ou outros monômeros diácidos, ésteres de ácido acrílico ou metacrílico incluindo os
10 AMPS e outros monômeros de ácido sulfônico, e acrilamidas ou metacrilamidas substituídas.

O polímero desta invenção pode ser produzido por qualquer das técnicas conhecidas para a polimerização dos monômeros acrílicos, por exemplo a polimerização de solução e a polimerização de emulsão; a
15 polimerização de solução é preferida. Preferivelmente, o iniciador não contém fósforo. Preferivelmente, o polímero contém menos do que 1 % em peso de fósforo, de preferência menos do que 0,5 % em peso, de preferência menos do que 0,1 % em peso, preferivelmente o polímero não contém nenhum fósforo. O polímero pode estar na forma de um polímero de solução solúvel em água,
20 pasta, pó seco, ou grânulos ou outras formas sólidas.

Outros componentes da composição detergente de lavagem automática de louça podem incluir, por exemplo, tensoativos, oxigênio e/ou alvejantes de cloro, ativadores do branqueamento, enzimas, supressores de espuma, cores, fragrâncias, agentes antibacterianos e enchedores. Os níveis
25 típicos dos tensoativos dependem do tensoativo particular usado, tipicamente de 0,1 % em peso a 10 % em peso, preferivelmente de 0,5 % em peso a 5 % em peso. Os enchedores em tabletes ou em pós são substâncias inertes solúveis em água, tipicamente sais de sódio ou de potássio, por exemplo o sulfato e/ou o cloreto de sódio ou de potássio, e tipicamente se acham

presentes nas quantidades que variam de 0 % em peso a 75 % em peso, preferivelmente de 5 % a 50 %, preferivelmente de 10 % a 40 %. Os enchedores nas formulações em gel podem incluir aqueles mencionados acima e, também, água. As fragrâncias, os corantes, os supressores de espuma, os inibidores da corrosão, as enzimas e os agentes antibacterianos usualmente totalizam não mais do que 5 % em peso da composição.

Preferivelmente, a composição contém de 5 a 20 % em peso de um sal de percarbonato, preferivelmente de 7 a 15 % em peso, preferivelmente de 8 a 13 % em peso. De preferência, a composição tem um pH (em 1 % em peso na água) de pelo menos 9, preferivelmente de pelo menos 10,5; preferivelmente o pH é não mais elevado do que 12,5, preferivelmente não mais elevado do que 11,5.

Preferivelmente, a composição contém não mais do que 38 % em peso de carbonatos totais (isto é, carbonato, bicarbonato e percarbonato), preferivelmente não mais do que 36 % em peso, preferivelmente não mais do que 34 % em peso, preferivelmente não mais do que 32 % em peso; e pelo menos 12 % em peso de citrato, preferivelmente pelo menos 14 % em peso, preferivelmente pelo menos 16 % em peso, preferivelmente pelo menos 18 % em peso; preferivelmente os carbonatos totais são pelo menos 25 % em peso e o citrato é de não mais do que 25 % em peso. Preferivelmente, a composição contém pelo menos 2 % em peso de silicatos (por exemplo, silicato, dissilicato), preferivelmente pelo menos 4 % em peso, preferivelmente pelo menos 6 % em peso, preferivelmente pelo menos 8 % em peso.

A composição pode ser formulada em qualquer forma típica, por exemplo como um tablete, pó, monodose, monodose de múltiplos componentes, sachê, pasta, líquido ou gel. A composição pode ser usada sob condições de operação típicas para qualquer lavadora de pratos automática típica. As temperaturas típicas da água durante o processo de lavagem preferivelmente se situam de 20 °C a 85 °C, preferivelmente de 30 °C a 70

°C. As concentrações típicas para a composição como um percentual do líquido total na lavadora de pratos preferivelmente são de 0,1 a 1 % em peso, preferivelmente de 0,2 a 0,7 % em peso. Com a seleção de uma forma do produto e tempo de adição apropriados, a composição pode estar presente na

5 pré-lavagem, na lavagem principal, na penúltima enxaguadura, na enxaguadura final, ou em qualquer combinação destes ciclos. O polímero da presente invenção pode ser formulado de várias maneiras no detergente de lavagem de louça. Por exemplo, o polímero pode ser formulado com os reforçadores inorgânicos, reforçadores biodegradáveis, enchedores,

10 tensoativos, alvejantes, enzimas, e assim por diante. Alternativamente, por exemplo, o polímero pode ser formulado com o tensoativo, ácido cítrico, solventes e outros ingredientes opcionais. Adicionalmente, o polímero pode ser localizado em um ou mais compartimentos dentro de um produto de dose unitária preparada de modo a liberar em um diferente ponto durante o ciclo de

15 lavagem que não o reforçador biodegradável.

Preferivelmente, a composição compreende de 0,5 a 12 % em peso do referido polímero. Preferivelmente, a composição compreende pelo menos 1 % em peso do polímero, preferivelmente pelo menos 1,5 % em peso, preferivelmente pelo menos 2 % em peso, preferivelmente pelo menos 2,5 %

20 em peso. Preferivelmente, a composição compreende não mais do que 10 % em peso do polímero, preferivelmente não mais do que 8 % em peso, preferivelmente não mais do que 6 % em peso, preferivelmente não mais do que 5 % em peso, preferivelmente não mais do que 4 % em peso. Os polímeros desta invenção podem ser misturados com polímeros produzidos

25 dos monômeros de ácido sulfônico.

EXEMPLOS

SÍNTESE POLIMÉRICA

Síntese do Polímero Comparativo C - A um frasco de fundo redondo de 2 litros, equipado com um agitador mecânico, camisa de

aquecimento, termopar, condensador e entradas para a adição do monômero, iniciador, e regulador de cadeia, foram carregados 38 gramas de anidrido maléico e 345 gramas de água deionizada. A mistura foi ajustada para agitação e aquecida a 72 °C (± 2 °C). Neste meio tempo, uma solução de monômeros de 315 gramas de ácido acrílico glacial e 90 gramas de ácido metacrílico foi adicionada a um cilindro graduado, completamente misturada para adição ao frasco. Uma solução iniciadora de 12,4 gramas de persulfato de sódio foi dissolvida em 45 gramas de água deionizada e adicionada a uma seringa para adição à caldeira. Uma solução reguladora de cadeia de 27 gramas de metabissulfito de sódio dissolvida em 67,5 gramas de água deionizada foi adicionada a uma seringa para adição à caldeira. Uma solução de pré-carga reguladora de cadeia foi preparada pela dissolução de 1,08 grama de metabissulfito de sódio em 8 gramas de água deionizada e reservada à parte. Uma solução promotora de 5,81 gramas de uma solução de heptaidrato de sulfato de ferro a 0,15 % foi acrescentada a um frasco e reservada à parte. Uma vez os conteúdos da caldeira tivessem alcançado a temperatura de reação de 72 °C, a solução promotora foi adicionada, seguida pela solução de pré-carga de metabissulfito de sódio. Após a temperatura de reação ter recuperado os 72 °C, as soluções do monômero, iniciador e soluções reguladoras de cadeia foram iniciadas. A alimentação monomérica foi adicionada durante 90 minutos, a co-alimentação do regulador de cadeia foi adicionada durante 80 minutos e a alimentação do iniciador foi adicionada durante 95 minutos em 72 °C.

Na conclusão das alimentações, 8 gramas de água deionizada foram acrescentados ao vaso de alimentação monomérica, como enxágue. A reação foi mantida por 15 minutos nos 72 °C. Entrementes, as soluções de mistura de 0,68 grama de metabissulfito de sódio e 15 gramas de água deionizada foram misturadas e reservadas à parte.

Na conclusão da retenção, as soluções acima foram

adicionadas linearmente durante 5 minutos e mantidas por 15 minutos em 72 °C. Os preparos da solução de mistura foram repetidos e adicionados à caldeira durante 5 minutos, seguidos por uma retenção de 15 minutos.

Na conclusão da retenção final, o esfriamento foi iniciado com a adição de 80 gramas de água deionizada. Em 50 °C, ou abaixo, uma solução de 420 gramas de hidróxido de sódio a 50 % foi adicionada a um funil de adição e lentamente adicionado à caldeira, controlando-se o exotermia para manter a temperatura abaixo dos 65 °C. O funil foi então enxaguado com 20 gramas de água deionizada. Finalmente, 6 gramas de uma solução de lavagem de 35 % de peróxido de hidrogênio foram adicionados à caldeira. A reação foi então esfriada e acondicionada.

O polímero final tinha um conteúdo de sólidos de 40,0 % (medido em um forno de tiragem forçada em 150 °C por 60 minutos). O pH da solução foi de 5,3 e o peso molecular final (M_w) medido por Cromatografia de Permeação em Gel foi de 16622. Este polímero tem grupos terminais de sulfato/sulfonato.

SÍNTESE DO POLÍMERO A - A um frasco de fundo redondo de dois litros, equipado com um agitador mecânico, camisa de aquecimento, termopar, condensador e entradas para a adição dos monômeros, e iniciador, foram carregados 175 gramas de água deionizada. A mistura foi ajustada para agitação e aquecida a 92 °C (± 2 °C). Neste meio tempo, uma solução de monômeros de 210 gramas de ácido acrílico glacial e 60 gramas de ácido metacrílico foi adicionada a um cilindro graduado, completamente misturada para adição ao frasco. Uma co-alimentação de maleato de sódio foi preparada pela adição de 25,3 gramas de anidrido maléico misturados com 64,9 gramas de água deionizada à qual 41,2 gramas de hidróxido de sódio a 50 % foram adicionados. A solução foi adicionada a um cilindro graduado para adição à caldeira. Uma solução de pré-carga iniciadora de 3,6 gramas de persulfato de sódio e 4,0 gramas de peróxido de

hidrogênio a 35 % misturada com 5 gramas de água deionizada foi reservada à parte. Uma solução promotora de 26,64 gramas de uma solução de 0,15 % de sulfato de ferro heptaidrato foi adicionada a um frasco e reservada à parte.

5 Uma vez os conteúdos da caldeira alcançassem a temperatura de reação de 90 °C, a solução promotora foi adicionada. Quando a temperatura retornou aos 91 °C, a recarga de iniciador foi adicionada. Um minuto após o exoterma de pico, as soluções de co-alimentação foram iniciadas. A solução de maleato foi adicionada durante 70 minutos, as co-alimentações do monômero e do iniciador foram adicionadas no decorrer de
10 90 minutos.

Na conclusão das alimentações, 4 gramas de água deionizada foram acrescentados ao vaso de alimentação monomérica, como enxágue. A reação foi mantida por 15 minutos nos 91 °C. Entrementes, a solução de mistura de 1,6 grama de persulfato de sódio e 15 gramas de água deionizada
15 foi misturada e reservada à parte.

Na conclusão da retenção, a solução de mistura foi adicionada linearmente durante 10 minutos e mantida por 15 minutos em 91 °C. Os preparos da solução de mistura foram repetidos e adicionados à caldeira durante 5 minutos, seguidos por uma retenção de 20 minutos.

20 Na conclusão da retenção, 25 gramas de água deionizada foram acrescentados à caldeira e a reação foi então esfriada a 70 °C. Nos 70 °C, uma solução de 80 gramas de hidróxido de sódio a 50 % foi adicionada a um funil de adição e lentamente adicionada à caldeira durante 30 minutos, 20 gramas de água deionizada foram adicionados como enxágue. O pH da
25 caldeira era > 5, de modo que uma solução de limpeza de ácido maléico de 10 gramas de metabissulfito de sódio e 25 gramas de água deionizada foi adicionada durante 5 minutos e mantida por 2 minutos. Depois, um adicional de 30 gramas de solução de hidróxido de sódio a 50 % foi acrescentado à caldeira. Os conteúdos foram conferidos com as tiras de teste de sulfito por

uma leitura de sulfito positiva, quando outra solução de limpeza de ácido maléico de 5 gramas de metabissulfito de sódio e 12 gramas de água deionizada foi adicionada à caldeira como uma injeção (a exotermia da temperatura de 5 °C foi observada). Um adicional de 30 gramas de solução de hidróxido de sódio a 50 % foi acrescentado à caldeira. Outra solução de limpeza de ácido maléico de 5 gramas de metabissulfito de sódio e 12 gramas de água deionizada foi adicionada à caldeira como uma injeção. Uma ligeira leitura positiva quanto ao sulfito residual foi obtida, assim a solução de limpeza de sulfito final de 2 gramas de peróxido de hidrogênio a 35 %. A diluição final de 45 gramas de água deionizada foi adicionada à caldeira e depois esfriada e acondicionada.

O polímero final tinha um conteúdo de sólidos de 41,4 % (medido em um forno de tiragem forçada em 150 °C por 60 minutos). O pH da solução foi de 5,4 e o peso molecular final medido por Cromatografia de Permeação em Gel foi de 26607.

SÍNTESE DO POLÍMERO B - O processo acima foi repetido com as seguintes alterações. Uma solução iniciadora de 18,7 gramas de persulfato de sódio e 41,2 gramas de peróxido de hidrogênio a 35 % foi dissolvida em 40 gramas de água deionizada, depois adicionada a uma seringa para adição à caldeira. Uma solução de pré-carga iniciadora de 4,1 gramas de persulfato de sódio e 6,9 gramas de peróxido de hidrogênio a 35 % misturado com 5 gramas de água deionizada foi reservada à parte. Uma solução promotora de 33,3 gramas de uma solução de heptaidrato de sulfato de ferro a 0,15 % foi adicionada a um frasco e reservada à parte.

Na conclusão da retenção, 45 gramas de água deionizada foram adicionadas à caldeira e a reação foi então esfriada a 70 °C. A 70 °C, uma solução de 80 gramas de hidróxido de sódio a 50 % foi adicionada a um funil de adição e lentamente adicionada à caldeira durante 30 minutos, 20 gramas de água deionizada foram acrescentados como uma enxaguadura. O

pH da caldeira foi > 5 , então uma solução de limpeza de ácido maléico de 10 gramas de metabissulfito de sódio e 25 gramas de água deionizada foi adicionada no decorrer de 5 minutos e mantida por 2 minutos. Depois um adicional de 30 gramas de solução de hidróxido de sódio a 50 % foi adicionado à caldeira. Os conteúdos foram conferidos com tiras de teste de sulfito para uma leitura de sulfito positiva, quando outra solução de limpeza de ácido maléico de 5 gramas de metabissulfito de sódio e 12 gramas de água deionizada foi adicionada à caldeira como uma injeção (a exotermia da temperatura de 5 °C foi observada). O pH e o sulfito residual foram novamente conferidos e um adicional de 30 gramas de solução de hidróxido de sódio a 50 % foi adicionado à caldeira. Outra solução de limpeza de ácido maléico de 5 gramas de metabissulfito de sódio e 12 gramas de água deionizada foi adicionada à caldeira como uma injeção. Uma ligeira leitura positiva quanto ao sulfito residual foi obtida, assim a solução de limpeza de sulfito final de 6 gramas de peróxido de hidrogênio a 35 % foi adicionada. A reação foi então esfriada e acondicionada.

O polímero final tinha um conteúdo de sólidos de 40,6 % (medido em um forno de tiragem forçada em 150 °C por 60 minutos). O pH da solução foi de 5,4 e o peso molecular final medido por Cromatografia de Permeação em Gel foi de 15174.

Os polímeros comparativos A e B são polímeros que não têm grupos terminais hidróxi.

TESTES DOS POLÍMEROS - Todos os polímeros foram testados quanto à redução da incrustação mediante sua incorporação em 2,5 % em peso (com base nos sólidos poliméricos) como descrito abaixo e lavagem dos vidros por 5 ciclos em uma lavadora de pratos KENMORE QUIETGUARD (sólidos adicionados ao ciclo de lavagem principal) com o uso de água com 440 ppm de dureza ($\text{Ca}^{+2}:\text{Mg}^{+2}$ 2:1) em 130 °F (54,4 °C) sem nenhuma mancha de alimento. Os vidros foram avaliados após 1, 3 e 5

ciclos, com o uso da incrustação do método da ASTM 3556-85 (1 = limpo, 5 = película espessa).

Não Fosfato ADW	1A	1B	1C	1D	1E	1F
Descrição						
Citrato de Sódio	20,00%	20,00%	10,00%	10,00%	20,00%	20,00%
TRILON M (40%)	0,00%	0,00%	10,00%	10,00%	10,00%	10,00%
Carbonato de Sódio	20,00%	20,00%	20,00%	20,00%	10,00%	10,00%
Bicarbonato de Sódio	10,00%	10,00%	10,00%	10,00%	10,00%	10,00%
Dissilicato (BRITESIL H20)	0,00%	10,00%	0,00%	10,00%	0,00%	10,00%
Percarbonato	10,00%	10,00%	10,00%	10,00%	10,00%	10,00%
TERGITOL L-61	1,50%	1,50%	1,50%	1,50%	1,50%	1,50%
Polímero (TBD)	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%
Sulfato de Sódio	36,00%	26,00%	36,00%	26,00%	36,00%	26,00%
	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Efeito dos Policarboxilatos sobre a Inibição da Formação de

5 Película (Protótipo 1A - ADW Pó sem ABB, Sem Silicato)

	Sem Polímero	Polím. Comp. B	Polím. Comp. A	Polím. Comp. C	Polímero A	Polímero B
1 ciclo	2,1	1,5	1,9	1,8	1,6	1,7
3 ciclos	4,2	4,6	1,8	1,9	2	1,9
5 ciclos	5	5	1,6	2,1	2,7	2,2

Efeito dos Policarboxilatos sobre a Inibição da Formação de

Película (Protótipo 1B - ADW Pó sem ABB, com Silicato)

	Sem Polímero	Polím. Comp. B	Polím. Comp. A	Polím. Comp. C	Polímero A	Polímero B
1 ciclo	2,2	1,9	1,1	1,2	1,3	1,2
3 ciclos	4,2	4,7	2,1	2,3	2	1,9
5 ciclos	5	5	1,8	2,8	2,5	2,9

Efeito dos Policarboxilatos sobre a Inibição da Formação de

Película (Protótipo 1C - ADW Pó com ABB, sem Silicato)

	Sem Polímero	Polím. Comp. B	Polím. Comp. A	Polím. Comp. C	Polímero A	Polímero B
1 ciclo	2,4	1,7	1,4	1,6	1,7	1,5
3 ciclos	3,8	2	1,5	1,7	1,5	1,4
5 ciclos	5	2,4	1,9	2	1,8	1,7

10

Efeito dos Policarboxilatos sobre a Inibição da Formação de

Película (Protótipo 1D - ADW Pó com ABB, Com Silicato)

	Sem Polímero	Polím. Comp. B	Polím. Comp. A	Polím. Comp. C	Polímero A	Polímero B

1 ciclo	1,5	1,4	1,3	1,4	1,5	1,4
3 ciclos	2,4	1,8	1,9	1,7	1,7	1,6
5 ciclos	4,2	3,7	1,9	2,1	1,7	2

Efeito dos Policarboxilatos sobre a Inibição da Formação de Película (Protótipo 1E - ADW Pó com ABB, Sem Silicato, Barrilha Inferior)

	Sem Polímero	Polím. Comp. B	Polím. Comp. A	Polím. Comp. C	Polímero A	Polímero B
1 ciclo	1,9	1,7	1,3	1,4	1,4	1,3
3 ciclos	3,1	1,9	1,6	1,8	1,8	1,5
5 ciclos	4,2	2,2	1,9	1,9	1,9	2,1

Efeito dos Policarboxilatos sobre a Inibição da Formação de Película (Protótipo 1F - ADW Pó com ABB, Com Silicato, Barrilha Inferior)

	Sem Polímero	Polím. Comp. B	Polím. Comp. A	Polím. Comp. C	Polímero A	Polímero B
1 ciclo	1,3	1,2	1,4	1,6	1,2	1,3
3 ciclos	2,6	1,5	1,4	1,8	1,3	1,3
5 ciclos	4,8	1,6	1,4	1,7	1,2	1,2

5 TRILON M é uma solução aquosa do sal trissódico de ácido metilglicinodiacético (Na₃MGDA), disponível da BASF Corp.

Amostras de polímeros:

Polímero Comparativo A ($M_w = 2220$) = 90 % de ácido acrílico/10 % de ácido maléico, sal sódico com um grupo terminal de fosfeno.

10 Polímero Comparativo B ($M_w = 21.000$) = 70 % de ácido acrílico/30 % de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfônico, sal sódico com um grupo terminal de sulfonato.

15 Polímero Comparativo C - % em peso de iniciador = 6,24 % de metabissulfito de sódio / 2,76 % de persulfato de sódio; % em peso = 70 % de ácido acrílico/20 % de ácido metacrílico/10 % de ácido maléico; $M_w = 16.622$

Polímero A = % em peso de iniciador = 5,6 % de persulfato de sódio (NaPS) / 3,2 % de H₂O₂; % em Peso = 70 % de ácido acrílico/20 % de ácido metacrílico/10 % de ácido maléico; $M_w = 26.607$

20 Polímero B = % em peso de iniciador = 7,6 % de NaPS / 5,6 % de H₂O₂; % em Peso = 70 % de ácido acrílico/20 % de ácido metacrílico/10 % de ácido maléico; $M_w = 15.174$

REIVINDICAÇÕES

1. Composição detergente para lavagem automática de louça, a composição caracterizada pelo fato de que compreende: (a) um polímero contendo resíduos polimerizados de pelo menos um monômero de ácido carboxílico C₃-C₆ e um grupo terminal hidróxi; e (b) um reforçador biodegradável selecionado do grupo consistindo em ácido nitrilotriacético, ácido etilenodiaminatetraacético, ácido dietilenotriaminapentaacético, ácido glicina-N,N-diacético, ácido metilglicina-N,N-diacético, ácido 2-hidroxi-etiliminodiacético, ácido glutâmico-ácido N,N-diacético, 3-hidróxi-2,2'-iminodissuccinato, ácido S,S-etilenodiaminadissuccinato aspártico-ácido diacético, ácido N,N'-etilenodiamina dissuccínico, ácido iminodissuccínico, ácido aspártico, ácido aspártico-N,N-diacetato, ácido beta-alaninadiacético, ácido poliaspártico, sais destes e combinações destes; em que o polímero tem menos do que 5 % molares de monômeros de ácido sulfônico.
2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero compreende pelo menos 50 % em peso de resíduos polimerizados de pelo menos um monômero de ácido carboxílico C₃-C₆.
3. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o polímero tem M_w de 5.000 a 50.000.
4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que compreende de 1 a 8 % em peso do polímero.
5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o polímero tem menos do que 1 % molar de resíduos monoméricos de ácido sulfônico.
6. Composição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o polímero compreende pelo menos 70 % em peso de resíduos polimerizados de ácido acrílico, ácido metacrílico e ácido maléico.
7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada

pelo fato de que compreende de 5 a 20 % em peso do reforçador biodegradável.

5 8. Composição de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o polímero compreende de 55 a 80 % em peso de ácido acrílico, 10 a 30 % em peso de ácido metacrílico e 5 a 20 % em peso de ácido maléico.

9. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o polímero tem M_w de 10.000 a 40.000.

10 10. Composição de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que compreende o ácido metilglicina-N,N-diacético, o ácido glicina-N,N-diacético, ácido glutâmico-ácido N,N-diacético, os sais destes ou as combinações destes.

RESUMO**“COMPOSIÇÃO DETERGENTE PARA LAVAGEM AUTOMÁTICA DE LOUÇA”**

Uma composição detergente para lavagem automática de louça, tendo pelo menos dois componentes. O primeiro componente é um polímero que contém resíduos polimerizados de pelo menos um monômero de ácido carboxílico C₃-C₆ e um grupo terminal hidróxi. O segundo componente é um reforçador biodegradável selecionado dentre ácido nitrilotriacético, ácido etilenodiaminatetraacético, ácido dietilenotriaminapentaacético, ácido glicina-N,N-diacético, ácido metilglicina-N,N-diacético, ácido 2-hidroxi-etiliminodiacético, ácido glutâmico-ácido N,N-diacético, 3-hidróxi-2,2'-iminodissuccinato, ácido S,S-etilenodiaminadissuccinato aspártico-ácido diacético, ácido N,N'-etilenodiamina dissuccínico, ácido iminodissuccínico, ácido aspártico, ácido aspártico-N,N-diacetato, ácido beta-alaninadiacético, ácido poliaspártico, sais destes e combinações destes.