

67 164

MPD258

"Protected OBAs"

PATENTE Nº 86 485

"Processo de preparação de aditi-  
vos protegidos e de composições  
detergentes contendo-os"

para que

ALBRIGHT & WILSON LIMITED, preten-  
de obter privilégio de invenção  
em Portugal.

#### RESUMO

O presente invento refere-se ao processo de preparação de aditivos protegidos, para uso em composições de limpeza, tais co-  
mo detergentes líquidos para roupa, o qual compreende dispersar-  
-se ou revestir-se um composto, seleccionado do grupo constitui-  
do por um agente de brilho óptico, um branqueador, um branqueador  
fotoactivo, perfume, um agente azulante ou corante, com uma subs-  
tância hidrofóbica, como óleo de silicone ou um hidrocarboneto,  
que é insolúvel no detergente líquido concentrado mas que se rom-  
pe em condições normais de limpeza.

O presente invento refere-se ainda ao processo de prepara-  
ção de composições detergentes contendo os aditivos anteriormen-  
te mencionados.

MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se a aditivos protegidos para detergentes, incluindo agentes de brilho óptico, branqueadores e outros agentes de branqueamento de tecidos, perfumes e corantes, que são adequados para uso em detergentes líquidos para roupa.

Os agentes de brilho óptico, agentes azulantes, branqueadores peroxigenados e clorados e branqueadores fotoactivados são desde há longo tempo conhecidos como ingredientes de formulações detergentes e são aqui colectivamente referidos como agentes de branqueamento de tecidos. Os agentes de brilho óptico são corantes fluorescentes que aumentam o brilho dos tecidos lavados, absorvendo a luz ultravioleta e re-irradiando a energia como luz visível. Os agentes azulantes são corantes azuis que contrariam a tendência dos tecidos de amarelecer após lavagens repetidas e branqueadores químicos que reagem quimicamente com as nódoas, por exemplo oxidando-as a produtos incolores.

Para os fins desta especificação utilizar-se-á por conveniência a abreviatura A.B.O. para incluir não apenas os agentes de brilho óptico fluorescentes convencionais aos quais se aplica correctamente, mas também qualquer outro aditivo menor de um detergente líquido que é capaz, ao ser aplicado ao tecido, de alterar a sua aparência em relação ao tecido não tratado limpo e em particular para incluir branqueadores químicos, branqueadores fotoactivados, agentes azulantes, perfumes e corantes.

Os detergentes líquidos para roupa estão cada vez mais a substituir no mercado os pós tradicionais devido a certas vantagens de manuseamento e utilização. Em particular os detergentes líquidos são populares porque podem ser usados em "pré-lavagem" - isto é aplicação do líquido não diluído directamente sobre uma nódoa localizada, antes da lavagem.

Verificou-se que em certos tipos de tecido, especialmente linho, e em menor extensão algodão, os A.B.O. em detergentes líquidos para roupa podem modificar a aparência de uma área pré-lavada, relativamente ao tecido restante após ambos terem sido

lavados. Até aqui a única solução eficaz para este problema tem sido a comercialização de uma formulação especial para pré-lavagem que não contém nenhum dos A.B.O. mais eficazes e que é portanto inadequada para uso como principal detergente de lavagem.

Como resultado, uma das maiores vantagens dos detergentes líquidos para roupa em relação aos pós não está satisfatoriamente desenvolvida em formulações destinadas para lavagem principal. Uma formulação única capaz de ser utilizada tanto em pré-lavagem como em lavagem principal é um dos mais importantes objectivos comerciais.

Outras dificuldades, que se têm observado quando se adicionam os A.B.O. a detergentes líquidos, incluem o efeito adverso que certos A.B.O. podem produzir na estabilidade ou viscosidade de muitas formulações de detergente líquido estruturadas, a incompatibilidade mútua, química ou física, de certos A.B.O. quando utilizados em conjunto num detergente líquido e a fraca estabilidade química de alguns A.B.O. na presença de detergentes líquidos.

O nosso invento proporciona uma nova composição que oferece um meio de incorporação dos A.B.O. em detergentes líquidos e que melhora substancialmente, ou evita, muitas das dificuldades anteriores. Em particular, esta nova composição permite reduzir ou evitar qualquer descoloração localizada devida a uma adsorção excessiva do A.B.O. do líquido de acção enérgica, não diluído, na pré-lavagem e qualquer incompatibilidade entre o A.B.O. e o detergente líquido ou outros A.B.O. presentes nesse detergente, e torna possível a actuação eficaz do A.B.O. quando aplicado na lavagem principal.

Foi agora descoberto que quando os A.B.O. são suspensos, dispersados ou encapsulados numa substância hidrofóbica que é líquida ou friável à temperatura de lavagem, mas que não se dissolve num detergente líquido concentrado, e que quando o sistema protegido resultante é disperso, na forma de partículas ou gotas discretas, no detergente, este pode ser aplicado, não diluído, sobre

áreas localizadas do tecido, com um risco de descoloração local substancialmente reduzido. Descobriu-se ainda que quando adicionado a um licor de lavagem e agitado na presença de tecidos, o detergente exibe características abrilhantadoras eficazes.

De acordo com uma concretização o nosso invento proporciona portanto um sistema com A.B.O. protegido, adequado para uso numa composição líquida de limpeza, compreendendo o referido sistema, pelo menos um A.B.O. disperso ou revestido com uma substância protectora hidrofóbica a qual é insolúvel no detergente líquido concentrado mas dispersável neste, na forma de partículas ou gotas, e que é suficientemente fluída ou friável à temperatura de lavagem para se romper nas condições de limpeza.

De acordo com uma segunda concretização, o nosso invento proporciona um sistema de A.B.O. protegido para uso numa composição líquida de limpeza consistindo essencialmente em grânulos compreendendo pelo menos um A.B.O. encapsulado no interior de uma substância protectora hidrofóbica que não é solúvel na composição líquida de limpeza e que é fluída ou friável às temperaturas normais de lavagem.

De acordo com uma terceira concretização, o nosso invento proporciona um sistema de A.B.O. protegido para uso em composições líquidas detergentes, consistindo essencialmente numa dispersão do A.B.O. num líquido hidrofóbico que é insolúvel em detergente líquido.

De acordo com uma quarta concretização, o nosso invento proporciona um método de protecção do A.B.O. que compreende a dispersão de um A.B.O. numa substância protectora hidrofóbica que é insolúvel num detergente líquido concentrado, à temperatura ambiente, e fluída ou friável a 60°C.

De acordo com uma quinta concretização, o nosso invento proporciona uma composição líquida de limpeza, possuindo uma dispersão de partículas ou gotas de um sistema de A.B.O. protegido, de acordo com o nosso invento como anteriormente descrito.

As referências feitas à solubilidade num meio, referem-se

tanto à dissolução numa fase aquosa ou noutra fase de solvente contínuo do meio, como à solubilização em micelas ou qualquer outra fase surfactante descontínua dispersa no meio.

O material hidrofóbico é de preferência um polímero líquido hidrofóbico. Por exemplo o polímero pode ser um óleo organo-poli-siloxano, por exemplo um poli(di(alquil)siloxano) em que o grupo alquilo tem preferencialmente de 1 a 4 átomos de carbono, em especial um poli(di(metil)siloxano). Especialmente preferidos são os líquidos hidrofóbicos que tenham sido estabilizados suspendendo nele partículas sólidas hidrofóbicas. Exemplos incluem as composições de silicone, que foram propostas para uso como anti-espumantes em detergentes líquidos, que compreendem óleo de silicone hidrofóbico e sílica hidrofóbica, por exemplo, sílica finamente dividida com um silicone pelo menos parcialmente ligado à superfície das partículas de sílica. Por exemplo, um organosiloxano hidroxil funcional pode ser condensado com os grupos hidroxilo da superfície da sílica. Exemplos dessas composições incluem as comercializadas sob as marcas registadas "WACKER" Antifoam S132, "BEVALOID" 4237, "UNION CARBIDE" Y1206, ou "NOPCO" 8315 da DIAMOND SHAMROCK'S. O silicone anti-espumante pode ser diluído com um óleo de silicone não modificado, como poli(dimetilsiloxano). Além disso, a viscosidade do silicone pode ser aumentada por adição de sílica finamente dividida, por exemplo sílica "fumed" como "AEROSIL" 200 (RTM) de Degussa.

Alternativamente, o material hidrofóbico pode ser um hidrocarboneto de elevado peso molecular, por exemplo, lubrificantes de petróleo ou a denominada vaselina, um álcool de elevado peso molecular, por exemplo com mais de 28 átomos de carbono ou um fluorocarboneto de elevado peso molecular ou um éster de fosfato hidrofóbico como mono- e/ou diéster de fosfato de alquilo gordo ou um seu sal especialmente um sal de sódio ou cálcio ou um fosfato de triálquilo ou triarilo. Os materiais hidrofóbicos fluídos podem ser ainda mais estabilizados

pela inclusão de partículas hidrofóbicas sólidas, por exemplo as formadas na condensação da sílica com silicone como acima descrito ou com um álcool gordo. De acordo com uma concretização, o material hidrofóbico pode ser um material sólido ou com a consistência de cera à temperatura ambiente, que possui um ponto de amolecimento, ou de preferência um ponto de fusão, inferior à temperatura normal de lavagem, por exemplo inferior a 60°C, de preferência inferior a 50°C, mais usualmente 40°C, muitas vezes inferior a 30°C. Esses materiais sólidos proporcionam produtos que são particularmente adequados para uso tanto em detergentes em pó como líquidos. Tipicamente é preferível que o nosso material hidrofóbico tenha uma viscosidade a 0,05 Pascal segundo à temperatura normal de armazenamento (por exemplo temperatura ambiente) preferivelmente superior a 0,2, mais preferivelmente superior a 0,5 e ainda mais preferivelmente superior a 0,8 Pascal segundo. Em particular, é preferível que a viscosidade seja superior a 1 Pascal segundo, p.e. superior a 2 Pascal segundo, especialmente superior a 10 Pascal segundo. É preferível que a viscosidade seja inferior a 200 Pascal segundo, mais preferivelmente inferior a 100 Pascal segundo, por exemplo, inferior a 60 Pascal segundo e especialmente inferior a 40 Pascal segundo, à temperatura de utilização. São especialmente adequados os materiais fluidos possuidores de uma viscosidade compreendida entre 1 e 50 Pascal segundo à temperatura ambiente.

Salvo se estabeleça em contrário, todas as referências aqui efectuadas às viscosidades se referem às medições com corte a 24 seg<sup>-1</sup> e a 25°C.

O A.B.O. pode ser qualquer corante fluorescente capaz de aumentar a proporção de luz reflectida do tecido a comprimentos de onda da zona do visível, tais como corantes aromáticos sulfonados incluindo qualquer um dos até aqui recomendados ou

propostos para uso em detergentes.

Exemplos típicos de A.B.O. que podem ser utilizados no presente invento, incluem: 2-(benzimidazolil)etileno etoxilado em 1; 2-estirilnafto[1,2-d]oxazolo; 1,2-bis(5'-metil-2-benzoxazolil)etileno; sulfonato de dissódio-4,4'-bis(6-metiletanolamina-3-anilino-1,3,5-triazino-2''-il)-2,2'-estilbeno; N-(2-hidroxi-4,4'-bis(benzimidazolil)etilbeno; dissulfonato de tetrassódio-4,4'-bis[4''-bis(2''-hidroximetil)-amino-6''-(3''-sulfofenil)amino-1'',3'',5''-triazino-2''-il-amino]-2,2'-estilbeno; sulfonato de dissódio-4-(6''-sulfonaf- to[1',2'-d]triazol-2-il)-2-estilbeno; dissulfonato de dissódio-4,4'-bis[4''-(2''-hidroxi-6''-amino-1'',3'',5''-triazino-2''-il-amino)-2,2'-estilbeno; 4-metil-7-dimetilaminocumarina; e 4,4'-bis-(benzimidazolil)etilbeno alcoxilado.

Outros A.B.O. que podem ser utilizados de acordo com o presente invento incluem agentes azulantes, corantes, tintas, perfumes, branqueadores peroxidados, e branqueadores fotoativos. Exemplos incluem o peróxido de sódio ou, preferivelmente, ácidos peroxicarboxílicos como os ácidos peroxiacético, peroxibenzóico e ácidos gordos peroxidados e especialmente ácidos diperoxi(alquil C<sub>6-20</sub>)dióicos (por exemplo ácido diperoxidodecanodióico). Os branqueadores clorados, como hipoclorito de sódio e os branqueadores fotoativados podem também ser protegidos de acordo com a presente invento, assim como os perfumes.

O sistema protegido pode compreender adicionalmente estabilizadores, ativadores e sinergistas para o A.B.O.. Por exemplo os branqueadores peroxidados podem ser estabilizados pela presença de sais fosfonato como os sais acetodifosfonato dimerizados

ou amino-tris(metileno-fosfonato); etilenodiamina-tetraquis(metileno-fosfonato) ou dietilenotriamina-pentaquis(metileno-fosfonato).

O A.B.O. pode estar presente no material hidrofóbico na forma de gotas, dispersas, de uma solução de A.B.O. num solvente, por exemplo em água ou num álcool mono-, di- ou poli-hídrico de baixo peso molecular, preferivelmente miscível em água, como propileno-glicol, quando o A.B.O. é solúvel em água.

Alternativamente o A.B.O. pode estar presente na forma de partículas sólidas em suspensão.

O A.B.O. pode também estar presente num grânulo ou aglomerado ("marume") solúvel em água. Assim, um hidrato de carbono cristalino solúvel como a sacarose ou um sal como o cloreto de sódio, o carbonato de sódio ou o sulfato de sódio, pode ser granulado ou aglomerado com o A.B.O. e o produto dispersado ou revestido com silicone ou um hidrocarboneto como vaselina ou outro agente hidrofóbico.

O A.B.O. pode ser incorporado num óleo inerte por dispersão por simples agitação. Quando o material hidrofóbico é sólido à temperatura ambiente, deve ser primeiro fundido antes de se dispersar o A.B.O. e subsequentemente arrefecido até à temperatura ambiente. Opcionalmente a dispersão pode ser arrefecida por pulverização para originar um produto particulado.

A proporção de A.B.O. num sistema líquido protegido pode ser determinada pela viscosidade desejada para o sistema, quando se pretende manusear ou armazenar este último como um líquido. Proporções maiores tendem a proporcionar maiores viscosidades, mas são menos propensas à sedimentação do A.B.O. disperso. No entanto, não é de excluir a utilização de sistemas propensos a sedimentação desde que o A.B.O. possa ser facilmente re-disperso por agitação antes de se adicionar o sistema à composição detergente.

Preferivelmente, a dimensão das partículas e a proporção do A.B.O. nos sistemas líquidos protegidos, são escolhidos de forma a proporcionar uma viscosidade global do sistema protegido superior a 0,1 Pascal segundo, tipicamente superior a 0,5 Pascal se-

gundo, especialmente superior a 1 Pascal segundo, mais preferivelmente, superior a 2 Pascal segundo, por exemplo superior a 3 Pascal segundo e opcionalmente superior a 10 Pascal segundo, em condições de armazenamento e inferior a 200 Pascal segundo, mais preferivelmente inferior a 100 Pascal segundo, por exemplo inferior a 70 Pascal segundo, em condições de utilização. São geralmente preferidos os sistemas possuindo uma viscosidade compreendida entre 2 e 60 Pascal segundo, à temperatura ambiente.

Quando o A.B.O. é incorporado no sistema na forma de uma solução, essa solução contém preferivelmente 1 a 90% em peso de A. B.O., por exemplo 2 a 80%, tipicamente 5 a 60%, e a sua dispersão no óleo contém tipicamente 1-80, mais usualmente 5-70, preferivelmente 10-60, mais preferivelmente 15-50, por exemplo 20-40 ou 30-50% em peso de solução de A.B.O., sendo as percentagens expressas em termos do peso total do sistema protegido. As suspensões de A.B.O. sólido no material protector contém tipicamente 1 a 90, mais usualmente 5 a 80, preferivelmente 20-60, por exemplo 30-50 ou 20-30% em peso de sólido, baseado no peso total de suspensão.

A proporção de A.B.O. no sistema protegido, pode depender da necessidade de a substância hidrofóbica desempenhar ela própria, qualquer função útil, por exemplo como anti-espumante. Quando é necessária uma composição que faça pouca espuma, o A.B.O. e o anti-espumante devem encontrar-se, convenientemente, nas mesmas proporções relativas que as requeridas para a composição final. Alternativamente, uma suspensão de A.B.O. mais concentrada pode ser preparada e diluída com mais anti-espumante, antes de ser utilizada, ou adicionada à composição em simultâneo ou separadamente do anti-espumante adicional.

Quando não é necessário que o material hidrofóbico desempenhe outra função útil, além da protecção do A.B.O., a sua concentração pode ser a máxima consistente com um produto manuseável.

A dimensão das partículas do A.B.O. disperso, no sistema protegido, pode variar entre limites amplos. Tipicamente, o A. B.O. disperso pode apresentar uma dimensão de partículas compre-

endida no intervalo de  $1\mu$  a 2mm, preferivelmente de  $5\mu$  a 1mm, por exemplo  $10\mu$ - $700\mu$ .

O sistema protegido é em geral facilmente disperso no detergente líquido por simples agitação. O sistema pode ser dispersado como partículas ou gotas com um diâmetro de  $2\mu$  a 2,5mm, mais usualmente de  $5\mu$ - $500\mu$ , preferivelmente  $10\mu$ - $100\mu$ , quando se usa como sistema protegido, uma solução dispersa. Quando o A.B.O. está presente como granulado revestido, a dimensão de partículas preferida, para o sistema no detergente líquido, é de  $500\mu$  a 1mm.

Caso seja requerido, podem usar-se dispersantes e emulsificantes, mas estes não são usualmente preferidos.

Preferivelmente, a composição é adicionada a um detergente líquido que compreende uma fase aquosa, um surfactante, uma quantidade de electrólito dissolvido na fase aquosa suficiente para formar com o surfactante uma estrutura capaz de suportar partículas em suspensão, e um sistema de A.B.O. protegido, do presente invento, suspenso na composição detergente.

Preferivelmente a composição contém uma quantidade eficaz de um adjuvante de detergente. Adjuvantes adequados incluem fosfatos condensados, especialmente tripolifosfato de sódio ou, menos preferivelmente, pirofosfato de potássio ou tetrafosfato de sódio, carbonato de sódio, silicato de sódio, ortofosfato de sódio, citrato de sódio, nitrilotriacetato de sódio, um fosfonato como etilenodiaminatetrametileno-fosfonato de sódio, aceto-difosfonato de sódio ou aminotris-(metileno-fosfonato) de sódio, etilenodiamina-acetato de sódio ou um zeólito. Outros adjuvantes menos preferidos incluem os análogos de potássio e lítio dos sais de sódio acima referidos.

A proporção de adjuvantes é tipicamente de cerca de 5% a cerca de 40% em peso da composição detergente líquida, usualmente 10% a 35%, preferivelmente 15%-30%, mais preferivelmente 18% a 28% e ainda mais preferivelmente 20 a 27%. Empregam-se frequentemente misturas de dois ou mais adjuvantes, por exemplo

tripolifosfato de sódio com silicato de sódio e/ou carbonato de sódio, ou com zeólito; ou nitrilotriacetato de sódio com citrato de sódio.

Preferivelmente, o adjuvante encontra-se presente, pelo menos parcialmente, na forma de partículas sólidas suspensas na composição.

Particularmente preferidas são as composições detergentes líquidas, de acordo com as patentes, acima mencionadas, GB 2.123.846 ou GB 2.153.380.

O presente invento é também aplicável à preparação de composições surfactantes não adjuvadas ou de composições em que todo o adjuvante está presente em solução.

O surfactante pode ser um surfactante aniônico, não iônico, catiônico, anfotérico, zwitteriônico e/ou semi-polar, que tipicamente pode, encontrar-se presente em concentrações de 2 a 35% em peso de composição, preferivelmente 5 a 30%, mais usualmente 7 a 25%, por exemplo 10 a 20%.

Usualmente a composição contém um benzenossulfonato de alquilo em conjunto com um outro, ou mais surfactantes como um polioxialcilenossulfato de alquilo e/ou um surfactante não-iônico. Este último pode ser tipicamente uma alcanolamida ou um álcool polioxialquilado.

Outros surfactantes aniônicos incluem sulfato de alquilo, sulfonato de alcano, sulfonato de olefina, sulfonatos de ésteres gordos, sabões, sulfossuccinatos de alquilo, sulfossuccinatos de alquilo, taurídeos, isotionatos e derivados polioxialcilenos das categorias de surfactantes aniônicos acima mencionadas. Em todos os casos o surfactante para uso de acordo com o presente invento possui um grupo alquilo com uma média de 8 a 22, preferivelmente 10 a 20, por exemplo 12 a 18 átomos de carbono. Os grupos alquilo são preferivelmente primários e de cadeia linear, não sendo no entanto de excluir as cadeias ramificadas ou os grupos alquilo secundários. No caso de não iônicos à base de álcool, as cadeias ramificadas são por vezes preferidas.

O surfactante pode ser total ou predominantemente não-iônico, por exemplo um álcool polioxialquilado sozinho ou em mistura com um polioxialcilenoglicol. Outros surfactantes não iônicos que podem ser utilizados incluem derivados polioxialquilados de ácidos carboxílicos, glicerol, sorbitano, alquilfenóis, alquilolamidas ou óxidos de aminas.

Todas as referências, feitas aqui a grupos polioxialcilenos referem-se preferivelmente a grupos polioxietileno, ou menos preferivelmente a polioxipropileno ou a grupos copoliméricos mistos de oxietileno e oxipropileno ou a grupos copoliméricos de bloco ou a esses grupos com um ou mais grupos glicerilo. Preferivelmente, os grupos polioxialcilenos possuem de 1 a 30, mais usualmente de 2 a 20, por exemplo de 5 a 15 unidades alcilenoxi.

Os surfactantes catiónicos para uso de acordo com o presente invento incluem amidoaminas, imidazolinas/alquilaminas quaternárias. Os surfactantes anfotéricos incluem betaínas e sulfobetainas.

Em geral, pode utilizar-se qualquer dos surfactantes referidos em GB 1.123.846 ou em "Surface Active Agents and Detergents" por Schwartz, Perry e Berch.

De preferência o pH da composição detergente líquida é alcalino, por exemplo de cerca de 7,5, especialmente de 7,5 a 12, tipicamente de 8 a 11, por exemplo de 9 a 10,5.

Preferivelmente a composição detergente líquida contém um electrólito dissolvido. Este pode compreender uma porção dissolvida do adjuvante e/ou qualquer outro sal inorgânico ou orgânico que não é ele próprio um surfactante e que forma sais dos surfactantes da solução (incluindo solução micelar). Exemplos incluem o cloreto de sódio, nitrato de sódio, brometo de sódio, iodeto de sódio, borato de sódio, formato de sódio, ou acetato de sódio ou os correspondentes sais de potássio. Preferivelmente, no entanto, o electrólito é um sal ao qual é requerido que exerça uma função útil no licor de lavagem.

A quantidade de electrólito é preferivelmente suficiente

para formar uma estrutura surfactante esferolítica ou lamelar, interdispersa numa solução aquosa de electrólito.

O electrólito pode compreender sulfato de sódio em pequenas concentrações, mas misturas de electrólitos contendo concentrações de sulfato de sódio maiores ou iguais a 3%, baseado no peso total da composição detergente, não são, de preferência, utilizadas pois podem dar origem a grandes cristais de sulfato de sódio, não desejados, com mais de 1mm de comprimento, por exemplo com até 5 cm ou mesmo maiores.

A composição detergente pode conter qualquer um dos ingredientes menos importantes usuais como agentes de suspensão de sujidade (por exemplo carboximetil celulose), enzimas, perfumes e argilas bentoníticas.

Os detergentes líquidos particularmente preferidos são aqueles que contêm benzenossulfonatos de alquilo, de cadeia longa, por exemplo com  $C_{10-14}$ , numa quantidade de 5-12%, éter-sulfatos de alquilo de cadeia longa, por exemplo com 1-5 unidades etileno-oxido numa quantidade de 0-3%, alcanolamidas de ácidos gordos, por exemplo etanolamidas numa quantidade de 1-5%, misturas de mono-e di-fosfatos de alquilo de cadeia longa, numa quantidade de 0-3%, por exemplo 0,1-1%, tripolifosfato de sódio (preferivelmente pré-hidratado com 0,5 a 5%, em peso, de água) numa quantidade de 14-30%, por exemplo 14-18% ou 20-30% e, opcionalmente, carbonato de sódio numa quantidade de até 10%, por exemplo 5-10%, perfazendo o total de tripolifosfato e carbonato de sódio 20-30%, agentes anti-redeposição como carboximetilcelulose de sódio numa quantidade de 0,05-0,5%, sistemas de enzimas numa quantidade de 0,05-0,5%, agentes quelantes, por exemplo amino-fosfonatos como metileno-fosfonatos de di- e poli-aminas, especialmente etilenodiamina-tetra (metileno fosfonato) de sódio ou dietileno-triamina-hexa-[metileno fosfonato] de triamina, opcionalmente presente numa quantidade de 0,1-1%, em conjunto com aditivos convencionais como perfumes, sendo a fracção restante constituída por água e sendo as percentagens expressas por peso de detergente líquido total. O detergente líquido pode ter um pH

compreendido entre 6 e 13, preferivelmente 7 e 12, mais usualmente 8 e 11, por exemplo 9 e 10,5.

As composições do invento podem conter tipicamente 0,01 a 10%, por exemplo 0,05-0,5% em peso do sistema A.B.O. protegido.

Uma vantagem particular do presente invento é que auxilia a formulação de detergentes estáveis, por inibição de possíveis interações entre o A.B.O. e qualquer outro componente do detergente que possa ser quimicamente incompatível com ele. Assim a substância hidrofóbica pode proteger branqueadores peroxidados da hidrólise num detergente líquido aquoso e alcalino, ou evitar a interação entre branqueadores e corantes na composição. As composições do presente invento podem ser vantajosamente adicionadas a detergentes sólidos, em pó bem como a detergentes líquidos, de forma a inibir interações entre os A.B.O. e outros componentes das composições de limpeza, em pó. As composições de limpeza, em pó contendo A.B.O. protegido como aqui anteriormente descrito, constituem um outro aspecto do presente invento.

Por exemplo, o A.B.O. disperso em anti-espumante de silicone, álcool polivinílico ou num hidrocarboneto viscoso pode ser incorporado num detergente de lavagem em pó. Convencionalmente, esses pós podem conter surfactante (usualmente em quantidades totais de 5 a 30% em peso), adjuvante, uma carga sólida e opcionalmente um branqueador. Usualmente o surfactante compreende um alquil (preferivelmente  $C_{12-14}$  de cadeia linear) benzenossulfonato de sódio em quantidades de 2 a 20%, preferivelmente 5 a 15%, em peso da composição total e opcionalmente um alquil (por exemplo  $C_{12-18}$ ) polioxietileno (por exemplo 2 a 10% molar) sulfato de sódio e/ou um surfactante não-iônico como uma alcanolamida, por exemplo, mono- ou di-etanolamida de coco e/ou um álcool gordo polietoxilado.

O adjuvante é tipicamente o tripoli-fosfato de sódio apesar de se poderem encontrar presentes zeólitos, carbonato de sódio, silicatos de sódio, citrato de sódio, nitrilotriacetato de sódio e suas misturas, em conjunto ou em substituição do tripolifosfato de sódio. A quantidade total de adjuvante está geralmente

compreendida entre 10 e 40% em peso do pó total, por exemplo 20 a 30%.

A carga é tipicamente o sulfato de sódio que pode tipicamente estar presente numa proporção de 0 a 60%, usualmente 20 a 50% da composição total de forma a assegurar um pó fluente.

O pó contém, preferivelmente, pelo menos dois sistemas A.B.O. protegidos incluindo um agente de brilho fluorescente e um branqueador.

O branqueador é normalmente um composto peroxidado, especialmente um perborato, percarbonato ou ácido peroxicarboxílico.

O pó contém também usualmente os ingredientes menos importantes usuais como agentes de suspensão de sujidade (tipicamente carboximetilcelulose de sódio), enzimas e perfume e opcionalmente corante.

Os sistemas A.B.O. protegidos de acordo com o presente invento podem ser adicionados a detergentes em pó para máquinas de lavar louça, cremes de limpeza e outros produtos de limpeza de superfícies difíceis, champôs de alcatifas, composições desengorurantes, produtos de limpeza para fornos, detergentes líquidos para lavagem de louça, sabões em pó, composições para impregnação da roupa antes da lavagem e outras preparações de limpeza.

Os detergentes em pó para lavagem de louça, de acordo com o presente invento podem compreender tipicamente uma proporção substancial, por exemplo 20 a 60%, preferivelmente 30 a 50% de um alcali como carbonato de sódio e uma proporção inferior, por exemplo 1 a 5% de um surfactante, preferivelmente um surfactante não iónico como um álcool alcoxilado, em conjunto, opcional mas preferivelmente, com um adjuvante como tripoli-fosfato de sódio em proporções de até cerca de 45% em peso da composição, por exemplo 20 a 35%, um silicato alcalino como metassilicato de sódio e um tampão alcalino como borax. O A.B.O. protegido compreende preferivelmente um branqueador como fosfato trissódico clorado, numa proporção de 0,1 a 5%, preferivelmente 0,5 a 3%, por exemplo 1 a 2% .

As composições líquidas para lavagem de louça do presente invento, compreendem tipicamente adjuvantes altamente solúveis como pirofosfato de potássio e/ou silicato de potássio numa concentração total de 10 a 30% em peso, surfactantes, preferivelmente não-iônicos em concentrações de 0,2 a 5% em peso e hidrotropos como xilenossulfonato de sódio, toluenossulfonato de sódio ou benzenossulfonato de sódio, em concentrações de 1 a 10% em peso.

Os produtos de limpeza para superfícies difíceis do presente invento podem conter tipicamente 1 a 10% de surfactante, tipicamente não iônico ou misturas aniônico/não-iônico, 1 a 10% de hidrotropo e 2 a 10% de adjuvante solúvel como pirofosfato de potássio. Os produtos de limpeza para superfícies difíceis podem também conter, opcionalmente, abrasivos como sílica ou carbonato de cálcio na forma de aragonite ou calcite suspensa num líquido estrutural.

Os champôis para alcatifas, de acordo com o presente invento, podem, de acordo com o presente invento, compreender concentrações relativamente elevadas, por exemplo 5 a 20% em peso de surfactantes muito espumantes, como misturas de surfactantes aniônicos (por exemplo sulfatos de alquilo) com agentes espumantes (por exemplo alcanolamidas).

Os produtos para limpeza de fornos de acordo com o presente invento podem ser do tipo cáustico, compreendendo, por exemplo 4 a 12% de alcalis como hidróxido de sódio e tipicamente um surfactante aniônico muito espumante como um alquilo-éter-sulfato de sódio, ou então do tipo à base de solvente, contendo por exemplo 10 a 30% de um solvente orgânico miscível em água, como um álcool mono-, di-, ou poli-hídrico de baixo peso molecular ou outro álcool, por exemplo propileno glicol, e tipicamente um surfactante não iônico, preferivelmente em conjunto com um adjuvante como tripolifosfato de sódio.

Quaisquer dificuldades que surjam na dispersão do sistema A.B.O. protegido em qualquer uma das formulações líquidas anteriormente citadas, são geralmente evitadas pela adição de peque

nas quantidades de dispersantes convencionais ou agentes de suspensão como gomas solúveis ou polielectrólitos.

As condições normais de lavagem para detergentes de roupa envolvem temperaturas de cerca de 50°C a 60°C e um licor de lavagem contendo cerca de 2 a 15 gramas por litro de composição detergente, sob agitação vigorosa. Alguns detergentes, no entanto, são formulados e a sua utilização recomendada a temperaturas de lavagem baixas ou intermédias (20 a 30°C ou 30 a 40°C respectivamente), quer para tecidos sensíveis, quer para poupança de energia.

Sem prejuízo para a generalidade do que até aqui ficou exposto, um sistema A.B.O. protegido para uso numa composição de limpeza líquida específica deve ser considerado insolúvel nessa mesma composição, para os propósitos desta descrição, se não for apreciavelmente solúvel a 20°C. Outros sistemas A.B.O. protegidos devem ser considerados insolúveis em detergentes líquidos se não forem apreciavelmente solúveis, na composição detergente do Exemplo 1, a 20°C.

Os sistemas A.B.O. protegidos devem ser considerados fluidos ou friáveis em condições de lavagem, se libertarem o A.B.O. em contacto com qualquer tecido presente quando agitados numa máquina de lavar, num licor de lavagem contendo a composição de limpeza relevante numa concentração total de sólidos de 0,5% e a 60°C.

O presente invento é ilustrado pelos exemplos seguintes.

#### EXEMPLO 1

O A.B.O., um composto 4,4'-distirilbifenilo, comercializado pela Ciba Geigy sob a marca registada "TINOPAL" CBS-X, foi triturado num moinho de bolas com um óleo polimetilsiloxano contendo sílica fumada, comercializada correntemente por Wacker sob a designação comercial SL32, numa proporção de uma parte de A.B.O. para quatro partes de óleo de silicone.

Preparou-se uma formulação detergente líquida com a seguin



-18 -

te composição em peso.

|   |      |
|---|------|
| Alquil (C <sub>12-14</sub> , linear) benzenossulfonato de sódio   | 6%   |
| Alquil (C <sub>12-18</sub> , linear) (3 mole) etoxissulfato de sódio  | 2%   |
| Dietanolamida de côco   | 1,5% |
| Tripolifosfato de sódio   | 25%  |
| Carboximetilcelulose de sódio   | 0,1% |
| Sal de sódio de uma mistura de éster de mono- / bis-<br>-alquil (C <sub>16-18</sub> ) etilenodiamina-tetraquis (metileno<br>fosfato), comercializado por Albright & Wilson Limi<br>ted sob a marca registada "BRISQUET" 543-S | 0,5% |
| Perfume   | 0,3% |

O líquido foi dividido em três porções. A uma das porções adicionou-se 0,05% em peso do A.B.O. não protegido, à segunda porção adicionou-se 0,25% em peso de A.B.O./óleo de silicone e a terceira porção foi retida como controlo. Cada uma das duas primeiras amostras foi intimamente misturada com o A.B.O. adicionado e aplicaram-se gotas de 2 gramas, das três amostras de detergente a áreas separadas de um tecido de linho corado de azul, esfregando suavemente com o dedo para formar manchas de área igual. Um minuto depois, o tecido foi lavado numa máquina de lavar sem mais adição de detergente. Após enxaguamento e secagem, o tecido foi inspeccionado sob luz U.V. e o excesso de absorção do A.B.O. foi comparado com o tecido não tratado, medido por estimativa visual da intensidade de branqueamento.

O resultado, por ordem de brancura crescente, foi:

|                      |    |
|----------------------|----|
| Amostra de controlo  | -1 |
| Tecido não tratado   | 0  |
| Exemplo do invento   | 2  |
| A.B.O. não protegido | 5  |

Quando adicionada directamente a uma máquina de lavar como detergente principal de lavagem, a amostra contendo A.B.O. protegido com silicone actua de modo semelhante à amostra contendo o A.B.O. não protegido.

EXEMPLOS 2-4

Suspendem-se 10% em peso de uma mistura de sulfato de sódio e ácido diperoxidodecildicarboxílico (ADEDD) numa proporção em peso de 88:1, na formulação detergente líquida do Exemplo 1 para proporcionar o exemplo comparativo B. A segunda porção da mesma mistura foi primeiro misturada com igual peso de óleo de silicone (Wacker SI32) para proporcionar o Exemplo 2 e uma terceira porção foi primeiro misturada com 80%, baseado no peso de mistura sólida, de óleo de silicone "BEVALOID" 4237 para proporcionar o Exemplo 3.

A percentagem de remoção de nódos no tecido teste, EMPA 114, pelas três formulações detergentes, foi comparada com a do detergente base (Exemplo comparativo B) após 3, 7, 11 e 19 dias como se segue:

| <u>Nº de dias</u>            | <u>0</u> | <u>3</u> | <u>7</u> | <u>11</u> | <u>19</u> |
|------------------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| <u>Exemplo Comparativo A</u> | 80       | 82       | 77       | 77        | 78        |
| <u>Exemplo Comparativo B</u> | 110      | 88       | 85       | 86        | 87        |
| <u>Exemplo 2</u>             | 109      | 93       | 90       | 88        | 88        |
| <u>Exemplo 3</u>             | 111      | 90       | 84       | 85        | 87        |

As composições ricas em sulfato como a do Exemplo comparativo B, originam notoriamente a formação de grandes cristais de sulfato de sódio com a forma de agulhas, quando em repouso.

Essa cristalização não foi observada no caso dos Exemplos 2 e 3.

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo de preparação de um sistema protegido adequado para uso em composições de limpeza, caracterizado por se dispersar ou revestir pelo menos um composto seleccionado entre agentes de brilho óptico, branqueadores, branqueadores fotoactivos, agentes azulantes, perfumes e corantes com uma substância protectora hidrofóbica que é insolúvel no detergente líquido concentrado, mas dispersável no mesmo sob a forma de partículas ou gotas e que é suficientemente fluida ou friável à temperatura de lavagem para se romper nas condições de limpeza.

2ª. - Processo de preparação de um sistema protegido de acordo com a reivindicação 1, sob a forma de grânulos, caracterizado por se encapsular o referido composto no interior da referida substância protectora hidrofóbica.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se dispersar o referido composto numa substância hidrofóbica que é insolúvel no detergente líquido à temperatura ambiente e é líquida a 60°C.

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a referida substância protectora hidrofóbica ser um polímero, líquido à temperatura ambiente.

5ª. - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por a referida substância protectora hidrofóbica ser um óleo de organopoli-siloxano.

6ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por a referida substância protectora hidrofóbica ser um hidrocarboneto.

7ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por o referido composto ser um corante fluorescente.

8ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por o referido composto ser um branqueador oxidante.

9ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por o referido composto ser um branqueador fotoactivo.

10ª. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o referido branqueador oxidante ser um ácido peroxicarboxílico.

11ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por se dispersarem gotas de uma solução do referido composto num solvente, numa substância hidrofóbica líquida.

12ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado por se dispersar ou revestir um grânulo ou aglomerado solúvel em água, com silicone ou um hidrocarboneto.

13ª. - Processo de preparação de uma composição detergente líquida, caracterizado por se dispersar no detergente um sistema protegido, preparado de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes.

14ª. - Processo de preparação de um detergente em pó, caracterizado por se associar ao detergente um sistema protegido preparado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

15ª. - Processo de preparação de um detergente em pó, caracterizado por se associar ao detergente um sistema protegido preparado de acordo com o processo da reivindicação 12.

16ª. - Processo de preparação de uma composição detergente de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 15, caracterizado por se associarem ao detergente dois ou mais sistemas protegidos diferentes.

17ª. - Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por se associar um corante fluorescente e um branqueador protegido.

Lisboa, 31. III. 1967

Por ALBRIGHT & WILSON LIMITED

Asst - O AGENTE OFICIAL -

