

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

(21) **PI 0614939-1 A2**

(22) Data de Depósito: 28/08/2006
(43) Data da Publicação: 02/01/2013
(RPI 2191)



(51) *Int.Cl.:*
C11D 3/33
C11D 3/37

(54) Título: FORMULAÇÃO DE LIMPEZA LIVRE DE FOSFATO PARA LAVAGEM DE LOUÇA EM MÁQUINA, PÓ MISTURADO OU GRÂNULO MISTURADO PARA USO EM FORMULAÇÕES DE LIMPEZA PARA LAVAGEM DE LOUÇA EM MÁQUINA, E, USO DE UMA COMBINAÇÃO DE COPOLÍMEROS

(30) Prioridade Unionista: 31/08/2005 DE 10 2005 041 347.1

(73) Titular(es): BASF SE

(72) Inventor(es): Jürgen Tropsch, Lars Kissau, Tanja Seebeck

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006065711 de 28/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/025944de 08/03/2007

(57) Resumo: FORMULAÇÃO DE LIMPEZA LIVRE DE FOSFATO PARA LAVAGEM DE LOUÇA EM MÁQUINA, PÓ MISTURADO OU GRÂNULO MISTURADO PARA USO EM FORMULAÇÕES DE LIMPEZA PARA LAVAGEM DE LOUÇA EM MÁQUINA, E, USO DE UMA COMBINAÇÃO DE COPOLÍMEROS. A invenção se refere a uma formulação de limpeza livre de fosfato para lavagem de louça em máquina, compreendendo como componentes: a) de 1 a 20% em peso de copolímero de, a1) de 50 a 93% em mol de ácido acrílico e/ou de um sal de ácido acrílico solúvel em água, a2) de 5 a 30% em mol de ácido metacrílico e/ou de um sal de ácido metacrílico solúvel em água e, a3) de 2 a 20% em mol de pelo menos um monômero não iônico da fórmula (I), b) de 1 a 50% em peso de agentes de complexantes escolhidos dentre um grupo consistindo de derivados de ácido glicina-N,N-diacético e ácido glutâmico- ácido N,N diacético e sais do mesmo, c) de 1 a 15% em peso de tensoativos não iônicos de baixa espumação, d) de 0 a 30% em peso de alvejantes e opcionalmente ativadores de alvejantes, e) de 0 a 60% em peso de encorpadores adicionais, f) de 0 a 8% em peso de enzimas, g) de 0 a 50% em peso de um ou mais aditivos adicionais, tais como tensoativos aniônicos ou zwitteriônicos, catalisadores de alvejante, veículos alcalinos, inibidores de corrosão, anti-espumantes, corantes, fragrâncias, cargas, solventes orgânicos e água, onde a soma dos componentes de a) a g) é 100% em peso.

“FORMULAÇÃO DE LIMPEZA LIVRE DE FOSFATO PARA LAVAGEM DE LOUÇA EM MÁQUINA, PÓ MISTURADO OU GRÂNULO MISTURADO PARA USO EM FORMULAÇÕES DE LIMPEZA PARA LAVAGEM DE LOUÇA EM MÁQUINA, E, USO DE UMA
5 COMBINAÇÃO DE COPOLÍMEROS”

Descrição

A invenção se refere a formulações de limpeza para lavagem de louça em máquina.

Quando os utensílios são limpos em uma máquina de lavar
10 louças, os utensílios durante o ciclo de limpeza, são libertos da sujeira que é composta de uma variedade ampla de resíduos de comida que também compreendem gordura e constituintes oleosos. As partículas de sujeira removidas e componentes são circulados através de uma bomba na água para enxágüe da máquina no curso de limpeza posterior. Deve ser assegurado que
15 as partículas de sujeira removidas são dispersas e efetivamente emulsificadas, de forma que elas não se depositem de novo nos utensílios.

Muitas formulações presentes no mercado são com base em fosfato. O fosfato usual é ideal para a aplicação, desde que ele combine várias propriedades adequadas que são exigidas em lavagem de louça em máquina.
20 Uma é que o fosfato é capaz de dispersar a dureza da água (isto é, sais insolúveis de íons tais como íons de cálcio e magnésio que causam dureza da água). De fato, esta tarefa é também alcançada pelo trocador iônico das máquinas. Uma grande proporção dos produtos para lavagem de louça em máquina é, entretanto, fornecida nos dias de hoje na forma do que nós
25 conhecemos como formulações 3-em-1, em que a função do trocador iônico não é mais necessária. Neste caso, o fosfato, geralmente combinado com fosfonatos, retiram o amaciante da água. Além do que, o fosfato dispersa a sujeira removida e conseqüentemente evita a reposição da sujeira no utensílio.

No caso de agentes de limpeza, muitos países têm feito a

transição por razões ecológicas para sistemas completamente livres de fosfatos. Para os produtos para lavagem de louça em máquina também, existe uma discussão quanto se a reversão para produtos livres de fosfato é viável. Entretanto, produtos livres de fosfato que ainda estavam no mercado em meados de 1990 não satisfazem mais a demanda corrente no resultado da lavagem. Nos dias de hoje, o consumidor espera louças sem defeitos e livre de riscos, películas e pingos, preferivelmente sem o uso de auxiliar de enxágüe adicional para enxágüe ou regenerador de sal para o trocador iônico.

É um objetivo da invenção prover formulações de limpeza livres de fosfato para lavagem de louça em máquina. É um objetivo em particular da invenção prover tais formulações que dão lugar a louças sem riscos, películas e pingos sem o uso de auxiliar de enxágüe adicional.

DE 102 25 594 A1 descreve o uso de copolímeros compreendendo unidades de óxido de alquileno em agentes de limpeza e de lavagem, e também agentes de limpeza e composições de lavagem compreendendo estes copolímeros. Entretanto, nenhuma combinação destes polímeros com agentes de complexantes é descrita.

DE 102 33 834 A1 descreve detergentes para lavagem de roupa em máquina compreendendo de 1 a 25% em peso de um copolímero compreendendo unidades de óxido alcalino. Também são descritos detergentes para lavagem de louça que, além dos polímeros mencionados, podem conter também agentes complexantes, sendo dada preferência para o uso de EDTA. Não existe nenhuma menção a derivados de ácido glicina-N,N-diacético, e ácido glutâmico- ácido N,N diacético e sais dos mesmos.

Verificou-se que a substituição do fosfato pode ser realizada através do uso de certos policarboxilatos modificados hidrofílicamente em combinação com certos agentes complexantes.

Neste caso, os agentes complexantes assumem a tarefa de complexar os íons que causam dureza da água (íons de cálcio e magnésio) que

estão presentes na água para enxágue ou nos resíduos de comida. Do mesmo modo, policarboxilatos tem capacidade de ligação de cálcio e são ainda adicionalmente também capazes de dispersar sais fracamente solúveis que se formam a partir da dureza da água e da sujeira presente no licor de lavagem. É

5 surpreendente que MGDA e GLDA em combinação com os policarboxilatos modificados hidrofílicamente tenham uma ação de inibidora de incrustação melhor do que EDTA ainda que sua constante de formação de complexo para íons Ca seja menor do que do EDTA.

O objetivo é alcançado através de formulações de limpeza

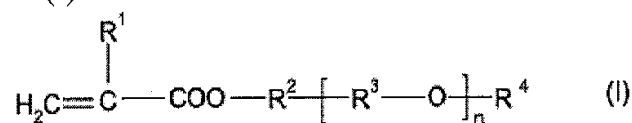
10 livres de fosfato para lavagem de louça em máquina, compreendendo, como componentes:

a) de 1 a 20% em peso de copolímeros de

a1) de 50 a 93 % em mol de ácido acrílico e/ou de um sal de ácido acrílico solúvel em água,

15 a2) de 5 a 30 % em mol de ácido metacrílico e/ou de um sal de ácido metacrílico solúvel em água, e

a3) de 2 a 20 % em mol de pelo menos um monômero não iônico da formula (I)



em que as variáveis são cada definidas como se segue:

20 R^1 é hidrogênio ou metila,

R^2 é uma ligação química ou alquilenos $\text{C}_1\text{-C}_6$ não ramificado ou ramificado,

R^3 são radicais alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_4$ não ramificados ou ramificados, idênticos ou diferentes

25 R^4 é uma alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$ não ramificada ou ramificada,

n é a de 3 a 50

onde os monômeros de a1) a a3) são co-polimerizados de uma

maneira aleatória ou em blocos,

b) de 1 a 50% em peso, preferivelmente de 5 a 40% em peso, de agentes complexantes selecionados dentre um grupo consistindo de derivados de ácido glicina-N,N-diacético, e ácido glutâmico- ácido N,N-diacético e seus sais,

c) de 1 a 15% em peso, preferivelmente de 1 a 10% em peso, de tensoativos não iônicos de baixa espumação,

d) de 0 a 30% em peso, preferivelmente de 0 a 20% em peso, de alvejantes e, se apropriado ativadores de alvejantes,

e) de 0 a 60% em peso, preferivelmente de 0 a 40% em peso, de encorpadores adicionais,

f) de 0 a 8% em peso, preferivelmente de 0 a 5% em peso, de enzimas,

g) de 0 a 50% em peso, preferivelmente de 0,1 a 50% em peso, de um ou mais aditivos adicionais tais como tensoativos aniônicos ou zwitteriônicos, catalisadores de alvejantes, veículos alcalinos, inibidores de corrosão, desespumadores, corantes, fragrâncias, cargas, solventes orgânicos e água,

a soma dos componentes de a) a g) resulta 100% em peso.

A formulação pode ser processada como um tablete, pó, gel, cápsula, extrusado ou solução. Elas podem ou ser formulações para aplicações domésticas ou para aplicações industriais.

O objetivo é alcançado também através do uso de uma combinação dos co-polímeros a) e agentes complexantes b) como sistemas encorpadores em formulações de limpeza para lavagem de roupa em máquina. O sistema encorpador assume a tarefa de complexar os íons que causam a dureza da água (íons de cálcio e magnésio), que estão presentes na água para enxágüe ou nos resíduos de comida.

O objetivo é alcançado também através do uso de uma

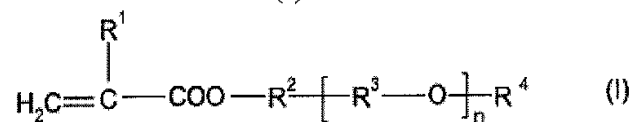
combinação dos co-polímeros a) e agentes complexantes b) como um aditivo inibidor de incrustações em formulações de limpeza para lavagem de louça em máquina.

Os copolímeros a) compreendendo unidades de óxido de alquilenos compreendem, como componentes co-polimerizados a1) e a2), ácido acrílico ou ácido metacrílico e/ou sais destes ácidos solúveis em água, especialmente os sais de metal alcalino tal como sais de potássio e em particular sais de sódio, e sais de amônio.

A proporção de ácido acrílico a1) nos co-polímeros a ser usada de acordo com a invenção é de 50 a 93 % em mol, preferivelmente de 65 a 85 % em mol e mais preferivelmente de 65 a 75 % em mol.

Ácido metacrílico a2) está presente nos co-polímeros a serem usados de acordo com a invenção em uma extensão de 5 a 30 % em mol, preferivelmente em uma extensão de 10 a 25 % em mol e em particular em uma extensão de 15 a 25 % em mol.

Como componente a3), os co-polímeros compreendem monômeros não iônicos da fórmula (I)



em que as variáveis são cada definidas como se segue:

R^1 é hidrogênio ou preferivelmente metila,
 R^2 é um alquilenos $\text{C}_1\text{-C}_6$ não ramificado ou ramificado ou preferivelmente uma ligação química,

R^3 são radicais alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_4$ não ramificados ou ramificados, idênticos ou diferentes, em particular radicais alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_3$, especialmente etileno,

R^4 é uma alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$ não ramificada ou ramificada, preferivelmente uma alquila $\text{C}_1\text{-C}_2$,

n é de 3 a 50, preferivelmente de 5 a 40, mais preferivelmente

de 10 a 30.

Exemplos particularmente apropriados dos monômeros da formula (I) incluem: (meta)acrilato de metoxipolietileno glicol, (meta)acrilato de metoxipolipropileno glicol, (meta)acrilato de metoxipolibutileno glicol, (meta)acrilato de metoxipoli(óxido de propileno-óxido-co-etileno), (met)acrilato de etoxipolietileno glicol, (meta)acrilato de etoxipolipropileno glicol, (meta)acrilato de etoxipolibutileno glicol e (meta)acrilato de etoxipoli(óxido de propileno-óxido-co-etileno, preferência sendo dada a (meta)acrilato de metoxipolietileno glicol e (meta)acrilato de metoxipolipropileno glicol e a preferência em particular é para metacrilato de metoxipolietileno glicol.

Os glicóis polialquilenos compreendem de 3 a 50, especialmente de 5 a 40 e em particular de 10 a 30 unidades de óxido de alquilenos.

A proporção de monômeros não iônicos a3) nos co-polímeros a serem usados de acordo com a invenção é de 2 a 20 % em mol, preferivelmente de 5 a 15 % em mol e em particular de 5 a 10 % em mol.

Os co-polímeros a serem usados de acordo com a invenção geralmente têm um peso molecular médio M_w de 3000 a 50000, preferivelmente de 10000 a 30000 e mais preferivelmente de 15000 a 25000.

O valor K dos co-polímeros é tipicamente de 15 a 40, especialmente de 20 a 35, em particular de 27 a 30 (medido em 1% em peso de solução aquosa a 25°C, de acordo com H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, vol. 13, p. 58-64 e 71-74 (1932)).

Os co-polímeros a serem usados de acordo com a invenção podem ser preparados através da polimerização do radical livre dos monômeros. É possível trabalhar com todos os processos de polimerização de radical livre conhecidos. Em adição a polimerização em bruto, deveria ser feita uma menção em particular aos processos de polimerização da solução, e

de polimerização da emulsão, sendo dada preferência à polimerização da solução.

A polimerização é preferivelmente realizada em água como um solvente. Entretanto, ela pode também ser realizada em solventes alcoólicos, especialmente álcoois C_1-C_4 tais como metanol, etanol e isopropanol, ou misturas destes solventes com água.

Iniciadores de polimerização apropriados são compostos que decompõe tanto termicamente quanto foto-quimicamente (foto-iniciadores) para formar radicais livres. Entre os iniciadores de polimerização termicamente ativáveis, é dada preferência a iniciadores com a temperatura da decomposição na faixa de 20 a 180°C, em particular de 50 a 90°C. Exemplos de iniciadores térmicos apropriados são compostos peroxo e compostos azo. Estes iniciadores podem ser usados em combinação com compostos redutores como sistemas iniciadores/reguladores.

Se desejado, é também possível usar reguladores de polimerização. Reguladores apropriados são os compostos conhecidos dos versados na arte, por exemplo compostos de enxofre tais como mercaptoetanol, tioglicolato de 2- etil hexila, ácido tioglicólico e dodecil mercaptano. Quando reguladores de polimerização são usados, a sua quantidade para uso é geralmente de 0,1 a 15% em peso, preferivelmente de 0,1 a 5% em peso e mais preferivelmente de 0,1 a 2,5% em peso, com base nos monômeros a1), a2) e a3).

A temperatura da polimerização é geralmente de 30 a 200°C, preferivelmente de 50 a 150°C e mais preferivelmente de 80 a 120°C.

A polimerização pode ser realizada sob pressão atmosférica, mas é preferivelmente realizada em um sistema fechado sob pressão autógena que se desenvolve.

Na preparação dos co-polímeros a) usados de acordo com a invenção, os monômeros a1), a2) e a3) podem ser usados como tal, mas é

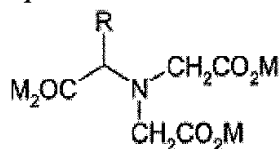
também possível usar misturas da reação que são obtidas na preparação dos monômeros a3). Por exemplo, em vez de metacrilato de metoxipolietileno glicol, é possível usar a mistura do monômero obtida na esterificação do éter monometílico de polietileno glicol com um excesso de ácido metacrílico.

5 Vantajosamente, a esterificação pode também ser realizada no *situ* na mistura da polimerização adicionando (1) ácido acrílico, (2) uma mistura de ácido metacrílico e éter monometílico de polietileno glicol e (3) um iniciador de radical livre em paralelo. Se apropriado, um catalisador necessário para a esterificação, tal como ácido metano sulfônico ou ácido p-toluenossulfônico,
10 pode ser usado adicionalmente.

Os co-polímeros a) usados de acordo com a invenção podem também ser preparados através de reações com polímeros, por exemplo, reagindo um co-polímero acrílico/metacrílico com éter monoalquílico de polialquilenol glicol. Entretanto, é dada preferência à co-polimerização do
15 radical livre dos monômeros.

Como componente b), as formulações de limpeza da invenção compreendem um ou mais agentes complexantes que são selecionados dentre um grupo consistindo de, derivados de ácido glicina-N,N-diacético, ácido glutâmico- ácido N,N diacético e seus sais. Agentes complexantes b)
20 preferidos são ácido metilglicinadiacético e ácido glutâmico de ácido diacético; Agentes complexantes b) particularmente preferidos são ácido metilglicinadiacético ou sais do mesmo.

Os derivados de ácido glicina-N,N-diacético preferidos são aqueles descritos em EP-A 0 845 456. Derivados de ácido glicina-N,N-diacético apropriados são compostos de acordo com a formula geral (II)
25



(II)

em que

R é uma alquila C₁ a C₁₂ e

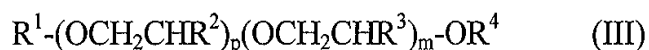
M é um metal alcalino, preferivelmente sódio ou potássio, mais preferivelmente sódio.

5 R é um radical alquila C₁₋₁₂, preferivelmente é um radical alquila C₁₋₆, mais preferivelmente um radical metila ou etila. Como componente b) é dada preferência em particular ao uso de um sal de metal alcalino de ácido metilglicinadiacético (MGDA). É dada muita preferência em particular ao uso de sal trissódico de ácido metilglicinadiacético.

10 A preparação de tais derivados de ácido glicina-N,N-diacético é conhecida e descrita por exemplo, em EP-A-0 845 456 e na literatura citada na mesma.

Como componente c), as formulações de limpeza da invenção compreendem baixa espumação ou tensoativos não iônicos sem espumação. Estes estão geralmente presentes em proporções de 1 a 15% em peso, preferivelmente de 1 a 10% em peso.

Tensoativos não iônicos apropriados incluem os tensoativos da formula geral (III)



onde R¹ é um radical alquila linear ou ramificado tendo de 6 a 24 átomos de carbono, R² e R³ são cada independentemente hidrogênio ou um radical alquila linear ou ramificado tendo de 1 a 16 átomos de carbono,

onde R² ≠ R³ e R⁴ é um radical alquila linear ou ramificado tendo de 1 a 8 átomos de carbono,

p e m são cada independentemente de 0 a 300.

Preferivelmente, P = 1-50 e

25 m = 0-30.

Os tensoativos da fórmula (II) podem ser copolímeros aleatórios ou co-polímeros em bloco tendo um ou mais blocos.

Adicionalmente, é possível usar co-polímeros di- e múltiplos

blocos compostos de óxido de etileno e óxido de propileno, que estão comercialmente disponíveis, por exemplo com o nome de Pluronic[®] (BASF Aktiengesellschaft) ou Tetronic[®] (BASF Corporation). Adicionalmente, é possível usar produtos da reação de ésteres de sorbitano com óxido de etileno e/ou óxido de propileno. Igualmente apropriados são óxidos de amina ou alquilglicosídeos. Uma visão geral tensoativos não iônicos apropriados é dado em EP-A 851 023 e em DE-A 198 19 187.

As formulações podem ainda compreender tensoativos aniônicos, catiônicos, anfotéricos ou zwitteriônicos, preferivelmente em uma mistura com tensoativos não iônicos. Tensoativos aniônicos e zwitteriônicos apropriados são igualmente especificados em EP-A 851 023 e DE-A 198 19 187. Tensoativos catiônicos apropriados são, por exemplo, halogenetos de C₈-C₁₆dialquildimetilamonio, halogenetos de dialcoxidimetilamônio ou sais de imidazólio com um radical alquila de cadeia longa. Tensoativos anfotéricos apropriados são, por exemplo, derivados de aminas secundárias ou terciárias tal como betaínas de C₁₆-C₁₈ alquila ou sulfobetaínas de C₆-C₁₅alquila, ou óxidos de amina tal como óxidos de alquildimetilamina.

Como componente d), as formulações de limpeza da invenção podem compreender alvejantes e, se apropriado ativadores de alvejantes.

Os alvejantes se sub-dividem em alvejantes de oxigênio e alvejantes de cloro. Alvejantes de oxigênio que encontram uso são perboratos de metal alcalino e hidratos do mesmo, e também percarbonatos de metal alcalino. Alvejantes preferidos neste contexto são perborato de sódio na forma de um mono- ou tetrahidrato, percarbonato de sódio ou os hidratos de percarbonato de sódio.

Alvejantes de oxigênio que podem igualmente ser usados são persulfatos e peróxido de hidrogênio.

Alvejantes típicos de oxigênio são também perácidos orgânicos, por exemplo ácido perbenzóico, ácido peróxi-alfa-naftóico, ácido

peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ftalimidoperóxi capróico, ácido 1,12-diperoxidodecanodióico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico ou ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dióico.

Adicionalmente, os alvejantes de oxigênio seguintes podem
5 também encontrar uso na formulação de limpeza:

Ácidos peróxi catiônicos que são descritos nos pedidos de patentes US 5.422.028, US 5.294.362 e US 5.292.447;

ácidos sulfonilperóxi que são descritos no pedido de patente US 5.039.447.

10 Alvejantes de oxigênio são usados em quantidades geralmente de 0,5 a 30% em peso, preferivelmente de 1 a 20% em peso, mais preferivelmente de 3 a 15% em peso, com base na formulação de limpeza total.

Alvejantes de cloro e a combinação de alvejantes de cloro com
15 alvejantes peroxídicos pode igualmente ser usada. Alvejantes de cloro conhecidos são, por exemplo. 1,3-dicloro-5,5-dimetildantoina, N-clorosulfamida, cloramina T, dicloramina T, cloramina B, N,N'-diclorobenzoiluréia, N,N'-dicloro-p-toluenossulfonamida ou tricloroetilamina. Alvejantes de cloro preferidos são hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio,
20 hipoclorito de potássio, hipoclorito de magnésio, dicloroisocianurato de potássio ou dicloroisocianurato de sódio.

Alvejantes de cloro são usados em quantidades geralmente de 0,1 a 20% em peso, preferivelmente de 0,2 a 10% em peso, mais preferivelmente de 0,3 a 8% em peso, com base na formulação de limpeza
25 total.

Adicionalmente, quantidades pequenas de estabilizadores de alvejantes, por exemplo fosfonatos, boratos, metaboratos, metassilicatos ou sais de magnésio, podem ser adicionadas.

Ativadores de alvejantes são compostos que, sob condições de

perhidrólise, dão lugar aos ácidos alifáticos peroxocarboxílicos tendo preferivelmente de 1 a 10 átomos de carbono, em particular de 2 a 4 átomos de carbono, e/ou ácido perbenzóico substituído. Compostos apropriados compreendem um ou mais grupos N- ou O-acil e/ou grupos benzoíla
5 opcionalmente substituídos, por exemplo substâncias da classe dos anidridos, ésteres, imidas, imidazóis acilados ou oximas. Exemplos são tetracetililenodiamina (TAED), tetracetilmetilenodiamina (TAMD), tetracetilglicolurila (TAGU), tetracetilhexilenodiamina (TAHD), N-acilimidaz, por exemplo N-nonanoilsuccinamida (NOSI), fenolsulfonatos
10 acilados, por exemplo n-nonanoil- ou isononanoiloxi-benzenosulfonatos (n- e iso-NOBS), pentacetilglicose (PAG), 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT) ou anidrido isatóico (ISA).

Igualmente apropriados como ativadores de alvejantes são nitrilas quats, por exemplo sais de N-metilmorfolínio-acetonitrila (sais MMA)
15 ou sais de trimetilamônio-acetonitrila (sais TMAQ).

Ativadores de alvejantes preferidos são do grupo consistindo de alquilenodiaminas poliaciladas, mais preferivelmente TAED, N-acilimidaz, mais preferivelmente NOSI, fenolsulfonatos acilados, mais preferivelmente n- ou iso-NOBS, MMA e TMAQ.

20 Adicionalmente, as substâncias seguintes podem encontrar uso como ativadores de alvejantes na formulação de limpeza:

Ácidos carboxílicos, por exemplo anidrido ftálico; álcoois poliidrícos acilados, por exemplo triacetina, diacetato de etileno glicol ou 2,5-diacetoxi-2,5-diidrofurano; os ésteres de enol conhecidos em DE-A 196 16
25 693 e DE-A 196 16 767, e também sorbitol e manitol acilado e/ou misturas dos mesmos descritas em EP-A 525 239; derivados de açúcar acilado, em particular pentacetilglicose (PAG), pentacetilfrutose, tetracetil-xilose e octacetillactose, e também acilada, opcionalmente N-alquilado, glucamina e gluconolactona, e/ou lactamas N- aciladas, por exemplo N-

benzoilcaprolactama, que são conhecidos a partir dos documentos WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 e WO 95/17498.

Os acilacetais hidrofílicamente substituídos listados em DE-A 196 16 769 e os acil lactamanas descritos em DE-A 196 16 770 e WO 95/14075 podem ser usados só como as combinações, conhecidas em DE-A 44 43 177, de ativadores de alvejantes convencionais.

Ativadores de alvejantes são usados em quantidades geralmente de 0,1 a 10% em peso, preferivelmente de 1 a 9% em peso, mais preferivelmente de 1,5 a 8% em peso, com base na formulação de limpeza total.

Como componente e), formulações de limpeza da invenção podem compreender encorpadores adicionais. É possível usar encorpadores solúveis em água e não solúveis em água, os quais a principal tarefa consiste em ligar cálcio e magnésio.

Os encorpadores adicionais usados podem ser:

ácidos carboxílicos com peso molecular baixo e sais do mesmo, tal como citratos de metal alcalino, em particular citrato de trissódio anidrido ou citrato de trissódio diidratado, succinatos de metal alcalino, malonatos de metal alcalino, sulfonatos de ácido graxo, oxidissuccinato, alquila ou dissuccinatos de alquenila, ácidos glucônicos, oxadiacetatos, carboximetiloxissuccinatos, monossuccinato de tartarato, dissuccinato de tartarato, monoacetato de tartarato, diacetato de tartarato, ácido α -hidroxipropiônico;

amidos oxidados, polissacarídeos oxidados;

ácidos homo- e co-poliméricos policarboxílicos e sais do mesmo, tal como ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, co-polímeros de ácido maleico e ácido acrílico;

polímeros de enxerto de ácidos mono- e/ou dicarboxílicos

monoetilenicamente insaturados em monossacarídeos, oligossacarídeos, polissacarídeos, aminopolicarboxilatos e ácido poliaspártico;

fosfonatos tais como ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico, aminotri-(ácido metileno-fosfonico), 1-
5 hidroxietileno(ácido 1,1-difosfonico), ácido etileno-diaminatetrametileno-fosfonico, ácido hexametilendiaminatetrametileno-fosfônico ou ácido dietilenotriaminapentametileno-fosfônico;

silicatos tais como dissilicato de sódio e metassilicato de sódio;

10 encorpadores insolúveis em água tais como zeólita e silicatos de folha cristalina.

Como componente f), as formulações de limpeza da invenção compreendem uma ou mais enzimas. É possível adicionar ao detergente de 0 a 8% em peso de enzimas com base na formulação total a fim de aumentar o
15 desempenho do detergente ou para assegurar o desempenho da limpeza com a mesma qualidade sob condições mais suaves. As enzimas usadas mais freqüentemente incluem lipases, amilases, celulasas e proteases. Além do que, é também possível, por exemplo, usar esterases, pectinases, lactases e peroxidases.

20 Os agentes de limpeza da invenção podem adicionalmente compreender, como componente g), aditivos adicionais tais como tensoativos aniônicos ou zwitteriônicos, catalisadores de alvejantes, veículos alcalinos, inibidores de corrosão, desespumadores, corantes, fragrâncias, cargas, solventes orgânicos e água.

25 Em adição a ou em vez dos ativadores de alvejantes convencionais listados acima, é também possível para as sulfoniminas conhecidas em EP-A 446 982 e EP-A 453 003 e/ou sais de metal de transição reforçadores alvejantes ou complexos de metais de transição estar presentes nas formulações de limpeza da invenção e são conhecidos como catalisadores

de alvejantes.

Os compostos de metais de transição úteis incluem, por exemplo, complexos de manganês-, ferro-, cobalto-, rutênio- ou molibidênio-salen conhecidos em DE-A 195 29 905 e compostos N-análogos, os mesmos conhecidos em DE-A 196 20 267, os complexos de manganês-, ferro-, cobalto-, rutênio- ou molibidênio-carbonila conhecidos em DE-A 195 36 082, os complexos de manganês, ferro, cobalto, rutênio, molibidênio, titânio, vanádio e cobre que tem ligandos trípedes contendo nitrogênio e são descritos em DE-A 196 05 688, os complexos de cobalto-, ferro-, cobre- e rutênio-amina conhecidos no DE-A 196 20 411, os complexos de manganês, cobre e cobalto descritos em DE-A 44 16 438, os complexos de cobalto descritos em EP-A 272 030, os complexos de manganês conhecidos em EP-A 693 550, os complexos de manganês, ferro, cobalto e cobre conhecidos em EP-A 392 592, e/ou os complexos de manganês descritos em EP-A 443 651, EP-A 458 397, EP-A 458 398, EP-A 549 271, EP-A 549 272, EP-A 544 490 e EP-A 544 519. Combinações de ativadores de alvejantes e catalisadores de alvejantes com metal de transição, por exemplo, em DE-A 196 13 103 e WO 95/27775.

Complexos de manganês dinuclear que compreendem 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclo-nonano (TMTACN), por exemplo $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ são igualmente apropriados como catalisadores de alvejantes efetivos. Estes complexos de manganês são também descritos nos documentos anteriormente mencionados.

Catalisadores de alvejantes preferidos são complexos de metal de transição reforçadores alvejantes ou sais de um grupo consistindo de sais e complexos de manganês e sais e complexos de cobalto. Mais preferidos são os complexos de cobalto(amina), os complexos de cobalto(acetato), os complexos de cobalto(carbonila), os cloretos de cobalto ou manganês, sulfato de manganês ou $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$.

Catalisadores de alvejantes podem ser usados em quantidades de 0,001 a 5% em peso, preferivelmente de 0,0025 a 1% em peso, mais preferivelmente de 0,01 a 0,25% em peso, com base na formulação de limpeza total.

- 5 Como constituintes adicionais da formulação de limpeza, veículos alcalinos podem estar presentes. Veículos alcalinos são amônio e/ou hidróxidos de metal alcalino, amônio e/ou carbonato de metais alcalinos, amônio e/ou hidrogenocarbonatos de metal alcalino, amônio e/ou sesquicarbonatos de metal alcalino, amônio e/ou silicatos de metal alcalino,
10 amônio e/ou dissilicatos de metal alcalino, amônio e/ou metassilicatos de metal alcalino e misturas das substanciais anteriormente mencionadas, sendo dada preferência ao uso de amônio e/ou carbonatos de metal alcalino e amônio e/ou dissilicatos de metal alcalino, em particular carbonato de sódio, hidrogenocarbonato de sódio ou sesquicarbonato de sódio e β - e δ -dissilicatos
15 de sódio $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

- Os inibidores de corrosão usados podem ser protetores de prata do grupo dos triazóis, dos benzotriazóis, dos bisbenzotriazóis, dos aminotriazóis, dos alquilaminotriazóis e dos sais ou complexos de metal de transição. É dada preferência em particular ao uso de benzotriazol e/ou
20 alquilaminotriazol. Adicionalmente, agentes contendo cloro ativo que distintamente reduzem a corrosão da superfície de prata freqüentemente encontram uso em formulações de limpeza. Com detergentes livres de cloro, é dada preferência ao uso de compostos ativos-redox orgânicos nitrogênio e oxigênio tais como fenóis di- e triídrico, por exemplo hidroquinona,
25 pirocatecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol e derivados destas classes de compostos. Complexos inorgânicos do tipo de sal e complexo tal como sais dos metais Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co e Ce freqüentemente também encontram uso. É dada preferência neste contexto aos sais de metal de transição que são selecionados dentre um grupo de sais e/ou

complexos de manganês e/ou cobalto, mais preferivelmente dentre um grupo de complexos de cobalto(amina), complexos de cobalto(acetato), complexos de cobalto(carbonila), os cloretos de cobalto ou manganês, e de sulfato de magnésio. É igualmente possível usar compostos de zinco ou compostos de bismuto para evitar a corrosão nos utensílios, especialmente vidro.

Óleos de parafina e óleos de silicone podem opcionalmente ser usados como desespumadores e para proteger plásticos e superfícies de metal. Desespumadores são usados geralmente em proporções de 0,001% em peso a 5% em peso. Além do que, corantes, por exemplo o azul patente, conservantes, por exemplo Kathon CG, perfumes e outras fragrâncias podem ser adicionadas a formulação de limpeza da invenção.

Um exemplo de uma carga apropriada é sulfato de sódio.

A invenção presente também provê pós misturados ou grânulos misturados para uso em formulações de limpeza para lavagem de louça em máquina, compostos de

a) de 10 a 95% em peso dos copolímeros como definido acima, compostos dos componentes a1), a2) e, a3) e, se apropriado, a3) e a4),

b) de 5 a 80% em peso de agentes complexantes selecionados dentre um grupo consistindo de derivados de ácido glicina-N,N-diacético, e ácido glutâmico- ácido N,N diacético, sais dos mesmos,

e, se apropriado,

c) de 0 a 20% em peso de um polietileno glicol, de um tensoativo não iônico ou de uma mistura dos mesmos.

Como componente c), é possível usar um polietileno glicol, mais preferivelmente tendo um peso molecular médio (peso molecular médio ponderal) de 500 a 30000 g/mols.

O polietileno glicol usado como componente c) tem preferivelmente grupos terminais OH e/ou grupos terminais alquila C₁₋₆. Na mistura da invenção, é dada preferência em particular ao uso, como

componente c), de um polietileno glicol que tenha grupos terminais OH e/ou metila.

O polietileno glicol preferivelmente tem um peso molecular (peso molecular médio ponderal) de 1000 a 5000 g/mols, mais
5 preferivelmente de 1200 a 2000 g/mols.

Compostos apropriados usáveis como componente c) são tensoativos não iônicos. Estes são preferivelmente selecionados dentre um grupo consistindo de alcóxilados, álcoois primários, álcoois graxo alcóxilados, alquilglicosídeos, ésteres de alquila de ácido graxo alcóxilados,
10 óxidos de amina e amidas de ácido graxo polihidróxi.

Os tensoativos não iônicos usados são preferivelmente alcóxilados, vantajosamente etoxilados, especialmente álcoois primários tendo preferivelmente de 8 a 18 átomos de carbono e uma média de 1 a 12 mols de óxido de etileno (EO) por mol de álcool, em que o radical do álcool
15 pode ser linear ou preferivelmente 2-metila ramificada, ou pode compreender radicais lineares e ramificados na mistura, já que estão tipicamente presentes em radicais de álcool oxo. Entretanto é dada preferência em particular a álcoois etoxilados com radicais lineares de álcool de origem natural com de 12 a 18 átomos de carbono, por exemplo, álcool de coco, álcool de palma,
20 álcool graxo de sebo ou álcool oleílico, e uma média de 2 a 8 EO por mol de álcool. Os álcoois etoxilados preferidos incluem, por exemplo, álcoois C_{12-14} com 3 EO, 4 EO ou 7 EO, álcoois C_{9-11} com 7 EO, álcoois C_{13-15} com 3 EO, 5 EO, 7 EO ou 8 EO, álcoois C_{12-18} com 3 EO, 5 EO ou 7 EO e misturas dos mesmos, tais como misturas de álcool C_{12-14} com 3 EO e álcool C_{12-14} com 7
25 EO. Os graus de etoxilação especificados são médias estatísticas que podem ser um número inteiro ou fracionário para um produto específico. Os álcoois etoxilados preferidos têm uma distribuição homóloga estreita (“etoxilados” de faixa estreita, NRE).

Os pós misturados ou grânulos misturados da invenção são

preparados misturando os componentes a), b) e c) como um pó, aquecendo a mistura e ajustando as propriedades do pó no processo subsequente de resfriamento e conformação.

5 É também possível granular os componentes a) e b) com o componente c) já fundido e subsequente resfriá-los. A solidificação e conformação subsequente são realizadas de acordo com os processos conhecidos de acabamento em fusão, por exemplo formação de continhas ou em esteiras de resfriamento com, se exigido, etapas a jusante para ajustar as propriedades do pó, tais como moer e peneirar.

10 Os pós misturados e grânulos misturados da invenção podem também ser preparados dissolvendo os componentes a), b) e c) em um solvente e secar por pulverização a mistura resultante, que pode ser seguida por uma etapa de granulação. Neste caso, os componentes de a) a c) podem ser dissolvidos separadamente, em cada caso as soluções são
15 subsequente misturadas, ou uma mistura em pó dos componentes pode ser dissolvida em água. Os solventes usados podem ser todos aqueles que podem dissolver os componentes a), b) e c), é dada preferência ao uso, por exemplo, de álcoois e/ou água, mais preferivelmente água.

20 A invenção é ilustrada em detalhes pelos exemplos que se seguem.

Exemplos

Exemplos de 1 a 6 e exemplos comparativos de C1 a C9

25 Em um reator com fornecimento de nitrogênio, condensador de refluxo e unidade de medição, uma mistura de 619 g de água destilada e 2,2 g de ácido de fósforo foi aquecida para uma temperatura interna de 100°C com fornecimento de nitrogênio e agitada. Depois, em paralelo, (1) uma mistura de 123,3 g de ácido acrílico e 368,6 g de água destilada, (2) uma mistura de 18,4 g de peroxidissulfato de sódio e 164,6 g de água destilada, (3) uma mistura de 72,0 g de água, 49,1 g de ácido metacrílico e 166,9 g de

metacrilato de metoxopolietileno glicol ($M_w = 1100$) e (4) 46 g de 40% em peso de uma solução aquosa de hidrogenossulfito de sódio foi adicionada continuamente durante 5 horas. Depois de agitar a 100°C por mais 2 horas, a mistura da reação foi resfriada até a temperatura ambiente e ajustada para um pH de 7,2 adicionando 190 g de 50% em peso de uma solução de hidróxido de sódio.

Uma solução clara levemente colorida de amarelo de um co-polímero tendo um teor de sólidos de 25,7% em peso e um valor K de 27,2 (1% em peso da solução aquosa, a 25°C) foi obtido.

Para testar as combinações da invenção de co-polímeros e agentes complexantes, as formulações seguintes foram usadas (tabela 1):

Tabela 1:

Formulação	1	2	3	4	5	6
Ingredientes:	[% em peso]	[% em peso]	[% em peso]	[% em peso]	[% em peso]	[% em peso]
Ácido Metilglicinadiacético, sal Na	22,2		13	12,4		
Ácido glutâmico ácido N,N-diacético, sal Na		22,2				
Ácido etilenodiaminatetracético, sal Na					13	22,2
Citrato de sódio $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	11,1	11,1	26	24,7	26	11,1
Carbonato de sódio	35,6	35,6	7,8	7,4	7,8	35,6
Hidrogenocarbonato de sódio			24	22,9	24	
Dissilicato de sódio ($x \text{Na}_2\text{O} \cdot y \text{SiO}_2$; $x/y = 2,65$; 80%)	5,6	5,6	5,2	4,9	5,2	5,6
Percarbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$)	11,1	11,1	10,4	9,9	10,4	11,1
Tetracetilenodiamina (TAED)	3,3	3,3	3,1	3	3,1	3,3
Tensoativo não iônico de baixa espumação com base em alcoxilatos de álcool graxo	5,6	5,6	5,2	4,9	5,2	5,6
Co-polímero	5,6	5,6	5,3	9,9	5,3	5,6

O teste foi realizado sob as condições de teste abaixo:

- Lavadora de louça: Miele G 686 SC
- 15 Ciclos de lavagem: 2 ciclos de lavagem, 55°C Normal (sem pré-lavagem)
- Utensílios: Facas (facas de mesa WMF Berlin, monobloco) e

tombar de vidro (Matador, Ruhr Kristall),
 pratos de plástico (SAN plates Kayser); louça de
 lastro: 6 pratos de sobremesa pretos

Temperatura de enxágüe: 65°C

- 5 Dureza da água: 14° GH (correspondente a 250 mg de CaCO₃/kg) ou
 25°GH (correspondente a 445 mg de CaCO₃/kg)

Em alguns dos experimentos, em cada caso 50 g de sujeira de
 lastro IKW, de acordo com SOFW- Journal, 124,14/98,p. 1029, foram
 introduzidas dentro da lavadora de louça no início do experimento.

- 10 A Tabela 2 lista as condições de teste dos exemplos de 1 a 6 e
 dos exemplos comparativos C1 a C9:

Tabela 2:

Exemplo	Formulação	Dureza da água [°GH]	Sujeira	Polímero
1	1	25	nenhuma	Copolímero em DE 102 25 594
C1	1	25	nenhuma	nenhum
C2	6	25	nenhuma	Copolímero em DE 102 25 594
2	2	25	nenhuma	Copolímero em DE 102 25 594
C3	2	25	nenhuma	nenhum
3	1	25	incluída	Copolímero em DE 102 25 594
C4	1	25	incluída	nenhum
C5	6	25	incluída	Copolímero em DE 102 25 594
4	1	14	nenhuma	Copolímero em DE 102 25 594
C6	1	14	nenhuma	nenhum
5	3	25	nenhuma	Copolímero em DE 102 25 594
C7	3	25	nenhuma	Sal de sódio de ácido poliacrílico (Mw 8000)
C8	5	25	nenhuma	Copolímero em DE 102 25 594
6	4	25	nenhuma	Copolímero em DE 102 25 594
C9	4	25	nenhuma	Sal de sódio de ácido poliacrílico (Mw 8000)

Os utensílios foram avaliados 18 horas depois da limpeza

através de graduação visual em uma caixa com luz que tinha um revestimento preto, refletor de halogênio e placa perfurada, usando uma escala de 10 (muito boa) a 1 (muito ruim). A marca mais alta das 10 corresponde a superfícies livres de películas e pingos; a partir das marcas <3, películas e pingos são discerníveis mesmo sob iluminação ambiente normal e são conseqüentemente consideradas fora de padrão.

Os resultados dos experimentos de lavagem são compilados na tabela 3 abaixo.

Tabela 3: Avaliação (marca)

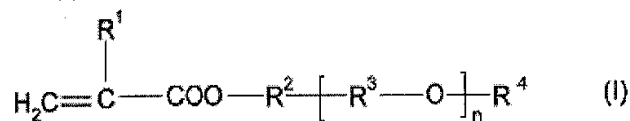
Exemplo	Facas	Copos	Plástico
1	5,3	4,5	1,7
C1	1	1,25	1,7
C2	1,1	4,0	1,7
2	4,3	4,2	1,7
C3	1	1	1,7
3	5,5	4,4	1,7
C4	2,2	1,5	3,3
C5	1,8	3,2	1,7
4	6	5,8	1,7
C6	1	3,4	4,2
5	7,5	7	1,7
C7	5	5	1,7
C8	6,9	3,2	3,3
6	4,5	6,9	1,7
C9	5,1	3,7	1,7

Os experimentos mostram que o uso dos co-polímeros da invenção em combinação com agentes complexantes selecionados pode reduzir claramente a formação de película, especialmente em vidros e aço inoxidável.

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação de limpeza livre de fosfato para lavagem de louça em máquina, caracterizada pelo fato de que compreende, como componentes:

- 5 a) de 1 a 20% em peso de copolímeros de
- a1) de 50 a 93 % em mol de ácido acrílico e/ou de um sal de ácido acrílico solúvel em água,
- a2) de 5 a 30 % em mol de ácido metacrílico e/ou de um sal de ácido metacrílico solúvel em água, e
- 10 a3) de 2 a 20 % em mol de pelo menos um monômero não iônico da formula (I)



em que as variáveis são cada definidas como se segue:

- R¹ é hidrogênio ou metila,
- R² é uma ligação química ou alquilenos C₁-C₆ não ramificado
- 15 ou ramificado,
- R³ são radicais alquilenos C₂-C₄ não ramificados ou ramificados, idênticos ou diferentes
- R⁴ é uma alquila C₁-C₆ não ramificada ou ramificada,
- n é de 3 a 50
- 20 onde os monômeros de a1) a a3) são co-polimerizados de uma maneira aleatória ou em blocos,
- b) de 1 a 50% em peso de agentes complexantes selecionados dentre um grupo consistindo de derivados de ácido glicina-N,N-diacético, e ácido glutâmico- ácido N,N diacético, sais dos mesmos,
- 25 c) de 1 a 15% em peso de tensoativos não iônicos de baixa espumação
- d) de 0 a 30% em peso de alvejantes e, se apropriado

ativadores de alvejantes,

e) de 0 a 60% em peso de encorpadores adicionais,

f) de 0 a 8% em peso de enzimas,

g) de 0 a 50% em peso de um ou mais aditivos adicionais tais

5 como tensoativos aniônicos e zwitteriônicos, catalisadores de alvejantes, veículos alcalinos, inibidores de corrosão, desespumadores, corantes, fragrâncias, cargas, solventes orgânicos e água,

a soma dos componentes de a) a g) resulta 100% em peso.

2. Formulação de limpeza livre de fosfato de acordo com a
10 reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o agente complexante b) é ácido metilglicinadiacético e/ou sais dos mesmos.

3. Pó misturado ou grânulo misturado para uso em formulações de limpeza para lavagem de louça em máquina, caracterizado pelo fato de que é composto de

15 a) de 10 a 95% em peso dos copolímeros de acordo com a reivindicação 1, composto dos componentes a1), a2) e a3),

b) de 5 a 80% em peso de agentes complexantes selecionados dentre um grupo consistindo de derivados de ácido glicina-N,N-diacético, e ácido glutâmico- ácido N,N diacético e sais dos mesmos

20 c) de 0 a 20% em peso de um polietileno glicol, de um tensoativo não iônico ou uma mistura dos mesmos.

4. Uso de uma combinação de copolímeros como definida na reivindicação 1, composta dos componentes a1), a2) e a3), e agentes complexantes b) selecionados dentre um grupo consistindo de derivados de
25 ácido glicina-N,N-diacético, e ácido glutâmico- ácido N,N diacético e sais dos mesmos, caracterizado pelo fato de ser como um aditivo inibidor de incrustações em formulações de limpeza para lavagem de louça em máquina.

RESUMO

“FORMULAÇÃO DE LIMPEZA LIVRE DE FOSFATO PARA LAVAGEM DE LOUÇA EM MÁQUINA, PÓ MISTURADO OU GRÂNULO MISTURADO PARA USO EM FORMULAÇÕES DE LIMPEZA PARA LAVAGEM DE LOUÇA EM MÁQUINA, E, USO DE UMA COMBINAÇÃO DE COPOLÍMEROS”

A invenção se refere a uma formulação de limpeza livre de fosfato para lavagem de louça em máquina, compreendendo como componentes: a) de 1 a 20% em peso de copolímeros de, a1) de 50 a 93 % em mol de ácido acrílico e/ou de um sal de ácido acrílico solúvel em água, a2) de 5 a 30 % em mol de ácido metacrílico e/ou de um sal de ácido metacrílico solúvel em água e, a3) de 2 a 20 % em mol de pelo menos um monômero não iônico da formula (I), b) de 1 a 50% em peso de agentes de complexantes escolhidos dentre um grupo consistindo de derivados de ácido glicina-N,N-diacético e ácido glutâmico- ácido N,N diacético e sais do mesmo, c) de 1 a 15% em peso de tensoativos não iônicos de baixa espumação, d) de 0 a 30% em peso de alvejantes e opcionalmente ativadores de alvejantes, e) de 0 a 60% em peso de encorpadores adicionais, f) de 0 a 8% em peso de enzimas, g) de 0 a 50% em peso de um ou mais aditivos adicionais, tais como tensoativos aniônicos ou zwitteriônicos, catalisadores de alvejante, veículos alcalinos, inibidores de corrosão, anti-espumantes, corantes, fragrâncias, cargas, solventes orgânicos e água, onde a soma dos componentes de a) a g) é 100% em peso.