



(19) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) Número de Publicação: PT 876458 E

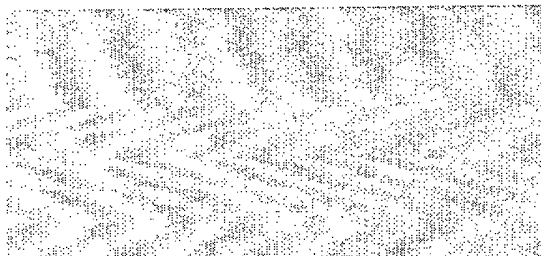
(51) Classificação Internacional: (Ed. 6 )  
C11D003/37 A C11D003/22 B  
C11D017/00 B C11D003/02 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

<p>(22) Data de depósito: 1995.12.29</p> <p>(30) Prioridade:</p> <p>(43) Data de publicação do pedido: 1998.11.11</p> <p>(45) Data e BPI da concessão: 2000.08.09</p>	<p>(73) Titular(es): PROCTER &amp; GAMBLE COMPANY, THE ONE PROCTER &amp; GAMBLE PLAZA CINCINNATI, OHIO, 45202 US</p> <p>(72) Inventor(es): NEIL JAMES GORDON BE VINCENT RENIERS BE ALAN DAVID WILLEY US</p> <p>(74) Mandatário(s): MANUEL GOMES MONIZ PEREIRA RUA DO ARCO DA CONCEIÇÃO 3, 1º AND. 1100 LISBOA PT</p>
---	--

(54) Epígrafe: COMPOSIÇÕES DE LIMPEZA DE SUPERFÍCIES DURAS

(57) Resumo:



## DESCRIÇÃO

### COMPOSIÇÕES DE LIMPEZA DE SUPERFÍCIES DURAS

#### Âmbito da Invenção

A presente invenção refere-se a composições para limpeza de superfícies duras, especialmente superfícies duras caseiras.

#### Antecedentes

Revelaram-se na técnica uma variedade de composições para limpeza de superfícies duras. A maioria do foco dessas composições era em proporcionar importante limpeza sobre uma variedade de superfícies e nódoas. Para alguns agentes de limpeza especializados, tais como agentes de limpeza de vidro, muito esforço foi adicionalmente devotado à formulação dos chamados produtos "sem vestígios", i. e., produtos que não deixam, ou deixam poucos, resíduos visíveis após o uso.

O objectivo da presente invenção é formular composições para limpeza de superfícies duras que limpem e proporcionem brilho à superfície limpa. Isto é diferente de uma composição "sem vestígios" no facto do brilho requerer adicionalmente reflectância melhorada da luz a partir da superfície limpa. Estão disponíveis comercialmente uma variedade de produtos para conferir brilho às superfícies e são revelados por exemplo em US 3.960.575 e US 4.218.250. Ambas as referências recomendam o uso de diversos silicões para conferir brilho. Essas composições não são agentes de limpeza de superfícies duras totalmente formulados de modo que não limpam eficientemente e, de facto, a formulação de silicone em agentes de limpeza de superfícies duras não mostrou quaisquer benefícios de brilho. Ver por exemplo EP 374 471, que revela uma composição de limpeza de superfícies duras com, entre outros essenciais, um silicone para melhorar a resistência à redeposição de nódoa.

Descobrimos agora que se pode obter brilho superior nas superfícies por formulação de composições líquidas compreendendo um surfactante, um polímero contendo carboxilato e um contra ião divalente, numa razão molar do referido polímero para o referido contra ião divalente de 12:1 a 1:32. De facto, descobriu-se que as referidas composições proporcionam desempenho de limpeza excelente em diferentes tipos de manchas,

incluindo tipicamente manchas oleosas, enquanto conferem brilho melhorado e superfície menos riscada/manchada.

Uma vantagem da presente invenção é que as referidas composições podem ser usadas em superfícies duras caseiras feitas de diversos materiais tal como azulejos cerâmicos vidrados ou não, vinilo, linóleo, melamina, quer em condições diluídas quer puras.

Uma outra vantagem do processo de limpeza de superfícies duras de acordo com a presente invenção, no qual se usam as composições aqui incluídas na forma diluída, é que se proporciona brilho reforçado às superfícies tratadas sem a necessidade de subsequente enxaguadura, facilitando desse modo o seu uso pelo consumidor.

O documento US 4784 786 revela uma composição para limpeza de vidro que pode ser facilmente aplicada a, e removida de, uma superfície de vidro suja para deixar a superfície limpa e sem riscos e manchas. As referidas composições compreendem entre outros ingredientes, surfactantes, éter de glicol, um ácido polisulfónico aniónico e um composto anidrido compreendendo um copolímero olefina-anidrido maleico. Não se revelam contra iões divalentes.

O documento WO 94/26858 revela uma composição líquida para superfícies duras (pH 2-8) com surfactantes não iónicos (1-30%) e polímeros aniónicos, tendo uma massa molecular média de menos de 1 000 000. As referidas composições trazem um surpreendente benefício de limpeza inicial em adição ao benefício anti-nódoa. De facto, o documento WO 94/26858 revela que derivados de anidrido maleico, acrílico e metacrílico, tais como copolímeros de estireno com anidrido maleico, produzem um acabamento sem vestígios após secagem. Não se revelam contra iões divalentes.

O documento EP-A-658 184 revela composições detergentes líquidas ou gel contendo ácido alquilanfocarboxílico (5%-95%) e sais de magnésio ou cálcio (0,1%-4%), tendo as referidas composições um pH, numa solução a 10% em água a 20°C, de 7 a 10. Como ingredientes opcionais, as referidas composições compreendem co-surfactantes, tais como surfactantes não iónicos (5%-95%). Não se revelam polímeros contendo carboxilato. Também não se revelam aplicações em superfícies duras.

O documento EP-A-162 033 revela composições detergentes líquidas de acção enérgica compreendendo enzimas proteolíticas ou amilolíticas, um surfactante aniónico (10%-50%), opcionalmente outros surfactantes como surfactantes etoxilados não iónicos (2%-25%), de 1 a 30 milimoles de iões cálcio por litro de composição e adjuvantes detergentes (2%-15%), tal como policarboxilatos incluindo sais solúveis em água de ácidos policarboxílicos alifáticos poliméricos específicos (p. ex., polímeros e copolímeros de ácido maleico). O documento EP-A-162 033 revela ainda que o nível de iões cálcio deve ser seleccionado de modo a estar sempre um nível mínimo disponível para a enzima, após permitir complexação com ácidos gordos e semelhantes na composição. Fontes de iões cálcio são por exemplo cloreto de cálcio e/ou acetato de cálcio. Não se revelam aplicações em superfícies duras.

O documento EP-A-602 179 revela que a adição de sais de cálcio a composições contendo uma amida de ácido gordo poli-hidroxiílico e um surfactante aniónico melhora a remoção de nódoas gordurosas conferindo simultaneamente grande suavidade. De facto o documento EP-A-602 179 revela composições para lavagem de loiça compreendendo um surfactante aniónico (3%-95%), uma amida de ácido gordo poli-hidroxiílico (3%-40%) e iões cálcio (0,1% a 3%). As composições têm um pH de 5,5 a 10, numa solução aquosa a 10% a 20°C. Como ingredientes opcionais, as referidas composições compreendem polímeros policarboxilato tendo uma massa molecular de 750 000 a 4 000 000 (0,1%-10%). Não se revelam aplicações de limpeza em superfícies duras.

O documento EP-A-670 884 revela composições detergentes líquidas totalmente formuladas (pH 7,5-9,5) compreendendo um surfactante amida de ácido gordo poli-hidroxiílico (5%-50%), um não iónico (5%-50%), uma fonte de cálcio (0,5%-2%) e sabão. Ingredientes opcionais são adjuvantes policarboxilato tais como copolímeros de anidrido maleico com etileno ou éter vinilmetílico e agentes dispersantes policarboxílicos poliméricos (0,1%-7%) que podem ser preparados por polimerizaçãp ou copolimerização de monómeros insaturados adequados incluindo ácido acrílico, ácido maleico. Revelam-se copolímeros com base em acrílico/maleico com uma massa molecular de 2 000 a 100 000. Não se revelam aplicações em superfícies duras.

O documento GB 1430 204 revela composições adequadas para limpar vários substractos sujos incluindo superfícies duras. As referidas composições incluem um polímero (3%-35%), tais como polímeros acrílicos e policarbonatos, opcionalmente

iões metálicos tais como cálcio ou magnésio (0,1%-5%) e adjuvantes (0,1%-5%), tais como copolímeros de éter vinilmetílico e anidrido maleico, e carboximetilcelulose. Pode usar-se um surfactante como opcional mas não se revelam os seus níveis, não referindo classes particulares de surfactantes. O documento GB 1430 204 revela um processo de limpeza de uma superfície suja, em que o referido processo compreende os passos de aplicar a referida composição à referida superfície, deixar que a referida composição forme uma película pegajosa à qual as nódoas aderem, deixar que a referida composição seque, tendo como um resultado da referida secagem, fracturas da referida película formando um resíduo removível, e depois remover o referido resíduo. A presença de iões metálicos aumenta a fragilidade da película.

De facto, o benefício que deriva do uso de um surfactante, um polímero contendo carboxilato e um contra ião divalente em proporções molares apropriadas do referido polímero para o referido contra ião divalente, numa composição de limpeza de superfícies duras líquida, i. e. brilho melhorado das superfícies tratadas com ela, não era do conhecimento da técnica anterior.

#### Sumário da invenção

A presente invenção inclui um processo de limpeza de superfícies duras no qual se aplica sobre as referidas superfícies uma composição líquida compreendendo um polímero contendo carboxilato e um contra ião divalente, adicionado na forma de um sal não complexo ou como um ingrediente com o referido polímero contendo carboxilato, numa razão molar do referido polímero para o referido contra ião divalente de 12:1 a 1:32, e de 0,1% a 50%, por peso da composição total, de um surfactante, no qual o referido polímero contendo carboxilato é um derivado de celulose, um poliacrilato, um homo- ou copolímero de anidrido maleico e/ou ácido acrílico ou uma sua mistura.

A presente invenção inclui também uma composição de limpeza de superfícies duras líquida compreendendo um polímero contendo carboxilato e um contra ião divalente, adicionado na forma de um sal não complexo ou como um ingrediente com o referido polímero contendo carboxilato, numa razão molar do referido polímero para o referido contra ião divalente de 12:1 a 1:32, e de 0,1% a 50%, por peso da composição total, de um surfactante, no qual o referido polímero contendo carboxilato é um derivado de celulose, um poliacrilato, um homo- ou copolímero de anidrido maleico e/ou ácido acrílico

ou uma sua mistura, estando a referida composição livre de uma enzima proteolítica ou amilolítica e de amida de ácido gordo poli-hidroxfílico.

#### Descrição Detalhada da invenção

Num aspecto alargado, a presente invenção refere-se a um processo de limpeza de superfícies duras no qual se aplica sobre as referidas superfícies uma composição líquida compreendendo um polímero contendo carboxilato e um contra ião divalente, adicionado na forma de um sal não complexo ou como um ingrediente com o referido polímero contendo carboxilato, numa razão molar do referido polímero para o referido contra ião divalente de 12:1 a 1:32, e um surfactante, no qual o referido polímero contendo carboxilato é um derivado de celulose, um poliacrilato, um homo- ou copolímero de anidrido maleico e/ou ácido acrílico ou uma sua mistura.

Por “superfícies duras” pretende-se aqui significar qualquer tipo de superfícies duras caseiras com a excepção de loiças e quaisquer utensílios usados para cozinhar e para comer/beber. Preferivelmente aqui “superfícies duras” é para ser entendido como qualquer superfície dura caseira fixa incluindo chãos, paredes, janelas, acessórios e mobílias e semelhantes.

A referida composição líquida pode ser aplicada à superfície a ser limpa na sua forma pura ou na sua forma diluída.

Por “forma diluída” pretende-se aqui significar que a referida composição é diluída pelo utilizador tipicamente em água. A composição é diluída antes do uso para um nível de diluição de 10 a 200 vezes o seu peso de água. Um nível de diluição usualmente recomendado é uma diluição 1,2% da composição em água o que corresponde a um nível activo de 0,01% a 0,5%, por peso da solução de lavagem resultante.

Quando se aplica a referida composição à superfície a ser limpa na sua forma pura ou numa forma designada concentrada (i. e., entre 10%-40% de activos totais), é necessário enxaguar a superfície após se ter aplicado a composição, de outro modo ficam na superfície demasiados resíduos visíveis. Nesta forma de uso “concentrada”, no entanto, ainda se obtém o benefício de brilho proporcionado pelas composições da presente invenção após algumas enxaguaduras contrariamente ao requerido quando se usa a

mesma composição sem o referido surfactante ou a mesma composição sem o referido polímero e o referido contra ião divalente numa razão molar do referido polímero para o referido contra ião divalente de 12:1 a 1:32.

No processo de limpeza preferido de acordo com a presente invenção quando se usa a referida composição na forma diluída, não há necessidade de enxaguar a superfície após aplicação da composição com vista a obter o benefício de brilho.

Numa forma de realização, a presente invenção é uma composição de limpeza de superfícies duras líquida compreendendo um polímero contendo carboxilato e um contra ião divalente, adicionado na forma de um sal não complexo ou como um ingrediente com o referido polímero contendo carboxilato, numa razão molar do referido polímero para o referido contra ião divalente de 12:1 a 1:32, e de 0,1% a 50%, por peso da composição total, de um surfactante, no qual o referido polímero contendo carboxilato é um derivado de celulose, um poliacrilato, um homo- ou copolímero de anidrido maleico e/ou ácido acrílico ou uma sua mistura, estando a referida composição livre de uma enzima proteolítica ou amilolítica e de amida de ácido gordo poli-hidroxlíco.

Como um primeiro ingrediente essencial, as composições de acordo com a presente invenção compreendem um polímero contendo carboxilato ou suas misturas. Por "polímero contendo carboxilato" pretende-se aqui significar um polímero ou copolímero compreendendo pelo menos uma unidade monomérica que contem pelo menos uma funcionalidade carboxilato. Como polímeros contendo carboxilato, podem utilizar-se de acordo com a presente invenção poliacrilatos homo- ou copoliméricos e polímeros e copolímeros de anidrido maleico ou/e ácido acrílico ou seus sais ou suas misturas. De facto, esses polímeros contendo carboxilato podem preparar-se por polimerização ou copolimerização de monómeros insaturados adequados, preferivelmente na sua forma ácida. Ácidos monoméricos insaturados que podem ser polimerizados para formar policarboxilatos poliméricos adequados incluem ácido acrílico, ácido maleico (ou anidrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico e ácido metilenomalónico. A presença nos policarboxilatos poliméricos aqui incluídos de segmentos monoméricos não contendo radicais carboxilato, tais como éter vinilmetílico, estireno e etileno, é adequada.

Policarboxilatos poliméricos particularmente adequados podem ser derivados de ácido acrílico. Esses polímeros baseados em ácido acrílico que são úteis aqui são os sais solúveis em água de ácido acrílico polimerizado. A massa molecular média desses polímeros na forma ácida está preferivelmente na gama de cerca de 2.000 a 1.000.000, mais preferivelmente de cerca de 10.000 a 150.000, e ainda mais preferivelmente de cerca de 20.000 a 100.000. Sais solúveis em água desses polímeros de ácido acrílico incluem, por exemplo os sais de metal alcalino, amónio e amónio substituído. Polímeros solúveis deste tipo são materiais conhecidos. O uso de poliácridatos deste tipo em composições detergentes foi revelado, por exemplo, em Diehl, Patente U.S. 3.308.067, concedida em 7 de Março de 1967.

Podem também usar-se copolímeros baseados em acrílico/maleico como um polímero contendo carboxilato preferido. Esses materiais incluem sais solúveis em água de copolímeros de ácido acrílico e ácido maleico. A massa molecular média desses copolímeros na forma ácida está preferivelmente na gama de cerca de 2.000 a 100.000, mais preferivelmente de cerca de 5.000 a 75.000, e ainda mais preferivelmente de cerca de 7.000 a 65.000. A razão de segmentos acrilato para maleato nesses copolímeros estará geralmente na gama de cerca de 30:1 a cerca de 1:1, mais preferivelmente de cerca de 10:1 a 2:1. Sais solúveis em água desses copolímeros ácido acrílico/ácido maleico incluem, por exemplo os sais de metal alcalino, amónio e amónio substituído. Copolímeros acrilato/maleato solúveis deste tipo são materiais conhecidos que são descritos no Pedido de Patente Europeia Nº 66915, publicada em 15 de Dezembro de 1982. Particularmente preferido é um copolímero ácido acrílico / maleico com uma massa molecular média de cerca de 70.000. Esses copolímeros estão comercialmente disponíveis em BASF sob a designação comercial SOKALAN CP95.

Outros polímeros contendo carboxilato adequados para serem aqui usados incluem derivados de celulose, tal como carboximetilcelulose. Por exemplo, pode usar-se carboximetilcelulose como um sal com catião convencional, tal como sódio, potássio, aminas ou aminas substituídas.

Como um segundo ingrediente essencial, as composições de acordo com a presente invenção compreendem um contra ião divalente ou suas misturas. Podem ser aqui usados todos os iões divalentes conhecidos do perito na técnica. Iões divalente preferidos para serem usados aqui são cálcio, zinco, cádmio, níquel, cobre, cobalto, zircónio, crómio e/ou

magnésio e mais preferidos são cálcio, zinco e/ou magnésio. Os referidos iões divalentes são adicionados na forma de sais, por exemplo, como cloreto, acetato, sulfato, formato e/ou nitrato. Por exemplo, o cálcio pode ser adicionado na forma de cloreto de cálcio, o magnésio como acetato de magnésio ou sulfato de magnésio e o zinco como cloreto de zinco.

Num modo de realização preferido da presente invenção, o referido polímero contendo carboxilato e o referido contra ião divalente podem ser adicionados como um ingrediente desde que a razão molar de referido polímero contendo carboxilato para o referido contra ião divalente seja de 12:1 a 1:32.

De acordo com a presente invenção, o referido polímero e o referido contra ião divalente estão presentes nas composições para limpeza de superfícies duras aqui incluídas numa razão molar do referido polímero para o referido contra ião divalente de 12:1 a 1:32, preferivelmente de 8:1 a 1:16, mais preferivelmente de 6:1 a 1:12 e ainda mais preferivelmente de 4:1 a 1:6. Razões molares preferidas do referido polímero para o referido contra ião divalente são aquelas em que se obtém brilho melhorado do modo mais económico.

Por "razão molar do referido polímero para o referido contra ião divalente" pretende-se aqui significar o número de moles de monómero contendo carboxilato para o número de moles de ião divalente. Por exemplo, num modo de realização preferido da presente invenção onde o referido polímero contendo carboxilato é um copolímero ácido acrílico/ácido maleico, a razão molar é estabelecida como uma gama baseada na razão molar teórica de um polímero de ácido acrílico puro para iões divalentes e de um polímero ácido maleico puro para iões divalentes.

De acordo com isto, as composições para a limpeza de superfícies duras de acordo com a presente invenção compreendem de 0,01% a 20%, por peso da composição total, do referido polímero contendo carboxilato ou suas misturas, preferivelmente de 0,1% a 10%, mais preferivelmente de 0,1% a 5%, e de 0,1% a 4%, por peso da composição total, do referido contra ião divalente, ou suas misturas, preferivelmente de 0,02% a 2%, mais preferivelmente de 0,02% a 1%.

Por "brilho melhorado" pretende-se aqui significar que o brilho observado quando se limpa uma superfície dura de acordo com a presente invenção com uma composição compreendendo um surfactante, um polímero contendo carboxilato e um contra ião divalente numa razão molar de referido polímero para o referido contra ião divalente de 12:1 a 1:32, é melhorada comparado com o brilho observado quando se limpa a referida superfície com a mesma composição sem o referido surfactante ou com a mesma composição sem o referido contra ião divalente e o referido polímero contendo carboxilato numa razão molar de referido polímero para o referido contra ião divalente de 12:1 a 1:32. Este melhoramento de brilho é observado quer em condições de uso puro quer diluído e especialmente na forma de realização quando se usa o modo diluído com água macia, i. e., uma água com uma dureza de água de menos de 171,5 ppm de  $\text{CaCO}_3$  (10 grãos/galão). Este benefício de brilho pode ser avaliado por reflectância como avaliado por um medidor de brilho e/ou uma graduação visual como avaliada por um painel de classificadores.

Como um terceiro ingrediente essencial, as composições de acordo com a presente invenção compreendem um surfactante ou suas misturas. O referido surfactante está presente nas composições de acordo com a presente invenção em quantidades de 0,1% a 50%, por peso ta composição total, preferivelmente de 0,1% a 20% e, mais preferivelmente de 1% a 10%. É o referido surfactante, que em combinação com o referido polímero e contra ião divalente, é depositado na superfície limpa e contribui para o benefício de brilho. Surfactantes a serem aqui usados incluem surfactantes não iónicos, surfactantes aniónicos, surfactantes catiónicos, surfactantes anfotéricos, surfactantes zwitteriónicos e suas misturas.

Surfactantes particularmente preferidos são os surfactantes não iónicos. Surfactantes não iónicos adequados para usar aqui incluem uma classe de compostos que pode serem genericamente definidos como compostos produzidos pela condensação de grupos óxido de alquilenos (hidrofílicos por natureza) com um composto hidrofóbico orgânico, que pode ser alifático ramificado ou linear (p. ex., álcoois secundários ou de Guerbet) ou alquilaromático por natureza. O comprimento do radical hidrofílico ou poli-hidroxiálquilenos que é condensado com qualquer grupo hidrofóbico particular pode ser facilmente ajustado para dar um composto solúvel em água tendo o desejável grau de equilíbrio entre elementos hidrofílico e hidrofóbico. Por exemplo, uma classe bem conhecida de detergentes sintéticos não iónicos está disponível no mercado sob a designação

comercial "Pluronic". Estes compostos são formados condensando óxido de etileno com uma base hidrofóbica formada pela condensação de óxido de propileno com propilenoglicol. A porção hidrofóbica da molécula que, claro, exibe insolubilidade em água tem uma massa molecular de cerca de 1500 a 1800. A adição de radicais polioxietileno a esta porção hidrofóbica tende a aumentar a solubilidade em água como um todo e o carácter líquido dos produtos é mantido até ao ponto em que o teor polioxietileno é cerca de 50% da massa total do produto de condensação.

Outros detergentes sintéticos não iónicos adequados incluem:

- (i) Os condensados de óxido de polietileno de alquilfenóis, p. ex., os produtos de condensação de alquilfenóis tendo um grupo alquilo contendo cerca de 6 a 12 átomos de carbono, quer numa configuração de cadeia linear quer de cadeia ramificada, com óxido de etileno, estando o referido óxido de etileno presente em quantidades iguais a 10 a 25 moles de óxido de etileno por mole de alquilfenol. O substituinte alquilo nestes compostos pode ser derivado de nonano, octano, diisobutileno e propileno polimerizado;
- (ii) Os derivados da condensação de óxido de etileno com o produto resultante da reacção de óxido de etileno e produtos etilenodiamina podem variar em composição, dependendo do equilíbrio entre os elementos hidrofóbico e hidrofílico, como se deseje. Exemplos são compostos contendo de cerca de 40% a cerca de 80% de polioxietileno, por peso, e tendo uma massa molecular de cerca de 5000 a cerca de 11000, resultando da reacção de grupos óxido de etileno com uma base hidrofóbica constituída do produto de reacção de etilenodiamina e óxido de propileno em excesso, tendo a referida base uma massa molecular na ordem de 2500 a 3000;
- (iii) O produto de condensação de álcoois alifáticos tendo de 8 a 18 átomos de carbono, quer numa configuração de cadeia linear quer de cadeia ramificada, com óxido de etileno, p. ex., um condensado óxido de etileno álcool de coco tendo de 10 a 30 moles de óxido de etileno por mole de álcool de coco, tendo a fracção álcool de coco de 10 a 14 átomos de carbono;

- (iv) Óxidos de trialquilamina e óxidos de trialquifosfina em que um grupo alquilo está na gama de 10 a 18 átomos de carbono e dois grupos alquilo estão na gama de 1 a 3 átomos de carbono; podendo os grupos alquilo conter substituintes hidroxí; exemplos específicos são óxido de dodecil-di(2-hidroxietil)amina e óxido de tetradecildimetilfosfina.

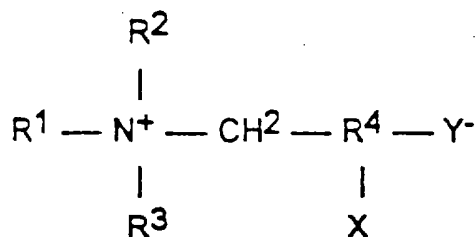
Surfactantes particularmente preferidos incluem também os surfactantes aniónicos. Surfactantes aniónicos adequados para usar aqui incluem ácidos gordos de metal alcalino (p. ex., sódio ou potássio) ou seus sabões, contendo de cerca de 8 a cerca de 24, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 20, átomos de carbono.

Os ácidos gordos incluindo os usados em fabrico de sabões podem ser obtidos de fontes naturais como, por exemplo, glicéridos derivados de planta ou animal (p. ex., óleo de palma, óleo de coco, óleo de babassu, óleo de soja, óleo de rícino, sebo, óleo de baleia, óleo de peixe, sebo, banha, banha de porco e suas misturas). Os ácidos gordos podem também ser sinteticamente preparados (p. ex., por oxidação de matéria-prima de petróleo ou pelo processo Fischer-Tropsch). Sabões de metal alcalino podem ser feitos por saponificação directa de gorduras e óleos ou por neutralização dos ácidos livres que são preparados num processo de fabrico separado. Particularmente úteis são os sais de sódio e potássio das misturas de ácidos gordos derivados de óleo de coco e sebo, i. e., sabões de sebo e coco de sódio e potássio.

O termo "sebo" é aqui usado em relação com as misturas de ácidos gordos que têm tipicamente uma distribuição de comprimento de cadeia de carbono aproximada de 2,5% C14, 29% C16, 23% C18, 2% palmitoleico, 41,5% oleico e 3% linoleico (os primeiros três ácidos gordos listados são saturados). Outras misturas com distribuição semelhante, tais como os ácidos gordos derivados de vários sebos animais e banha de porco, são também incluídos no termo sebo. O sebo pode também ser endurecido (i. e., hidrogenado) para converter parte ou todas as porções ácido gordo insaturado em porções ácido gordo saturado. Quando o termo "coco" é aqui usado refere-se a misturas de ácido gordo que têm tipicamente uma distribuição de comprimento de cadeia de carbono aproximada de 8% C8, 7% C10, 48% C12, 17% C14, 9% C16, 2% C18, 7% oleico e 2% linoleico (os primeiros seis ácidos gordos listados são saturados). Outras fontes tendo distribuição de comprimento de cadeia de carbono semelhante tais como óleo de noz de palma e óleo de babassu são incluídas no termo óleo de coco.

Outros surfactantes aniônicos adequados para usar aqui incluem sais solúveis em água, particularmente os sais de metal alcalino, de produtos de reacção sulfúricos orgânicos tendo na sua estrutura molecular um radical alquilo contendo de cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono e um radical seleccionado do grupo consistindo em radicais ácido sulfónico e éster de ácido sulfúrico. Exemplos importantes destes detergentes sintéticos são alquilsulfatos de sódio, amónio ou potássio, especialmente os obtidos por sulfatação de álcoois superiores produzidos por redução de glicéridos de sebo e óleo de coco; alquilbenzenosulfonatos de sódio e potássio, nos quais os grupo alquilo contem de cerca de 9 a cerca de 15 átomos de carbono, especialmente os descritos nas patentes U.S. Nºs 2.220.099 e 2.477.383; alquilglicerilétersulfonatos de sódio, especialmente os éteres dos álcoois superiores derivados de sebo e óleo de coco; sulfatos e sulfonatos de ácido gordo monoglicérido de óleo de coco de sódio ou potássio; sais de sódio e potássio de ésteres de ácido sulfúrico do produto da reacção de uma mole de um álcool gordo superior (p. ex., álcoois de sebo ou óleo de coco) e cerca de três moles de óxido de etileno; sais de sódio e potássio de étersulfatos de alquilfenol óxido de etileno com cerca de quatro unidades de óxido de etileno por molécula e nos quais os radicais contêm cerca de 9 átomos de carbono; o produto da reacção de ácidos gordos esterificados com ácido isotiônico e neutralizados com hidróxido de sódio onde, por exemplo, os ácidos gordos são derivados de óleo de coco; sais de sódio e potássio de amida de ácido gordo de um metiltaurino nos quais os ácidos gordos, por exemplo, são derivados de óleo de coco; e outros conhecidos na técnica, sendo um certo número apresentado especificamente nas Patentes U.S. Nºs 2.486.921, 2.486.922 e 2.396.278.

Detergentes zwitteriônicos adequados para serem usados aqui compreendem betaína e detergentes tipo betaína, nos quais a molécula contém ambos os grupos básico e ácido que forma um sal interior, dando à molécula ambos os grupos hidrofílicos catiónico e aniônico ao longo de uma larga gama de valores de pH. Alguns exemplos comuns destes detergentes são descritos nas Patentes U.S. Nºs 2.082.275, 2.702.279 e 2.255.082. Compostos detergentes zwitteriônicos preferidos têm a fórmula:



na qual R1 é um radical alquilo contendo de cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono, R2 e R3 contém de 1 a 3 átomos de carbono, R4 é uma cadeia alquilenos contendo de 1 a cerca de 3 átomos de carbono, X é seleccionado do grupo consistindo em hidrogénio ou um radical hidroxilo, Y é seleccionado do grupo consistindo em radicais carboxilo e sulfonilo, e na qual a soma dos radicais R1, R2 e R3 é de 14 a 24 átomos de carbono.

Detergentes anfotéricos e anfotéricos que podem ser quer catiónicos quer aniónicos dependendo do pH do sistema são representados por detergentes tais como dodecilbeta-alanina, N-alquiltaurinos como o preparado por reacção de dodecilamina com isetionato de sódio de acordo com o ensinamento da Patente U.S. Nº 2.658.072, ácido alquilaspárticos N-superiores como os produzidos de acordo o ensinamento da Patente U.S. Nº 2.438.091 e os produtos vendidos sob a designação comercial "Miranol" e descritos na Patente U.S. Nº 2.528.378. Detergentes sintéticos adicionais e a listagem das suas fontes comerciais podem encontrar-se em McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Ed. 1980.

As composições de acordo com a presente invenção são composições de limpeza de superfícies duras líquidas. As composições líquidas da presente invenção são preferivelmente, mas não necessariamente formuladas, como composições aquosas. As composições aquosas tipicamente compreendem de 50% a 98%, por peso de composição total, de água, preferivelmente de 60% a 95% e mais preferivelmente de 80% a 95%.

As composições de acordo com a presente invenção têm um pH de 6 a 13, preferivelmente de 6,5 a 12 e, mais preferivelmente, de 7 a 11. O pH das composições aqui incluídas pode ser ajustado por quaisquer dos meios bem conhecidos pelo perito na técnica tais como adição de NaOH, KOH,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  e semelhantes.

As composições aqui incluídas podem ainda conter uma variedade de ingredientes opcionais. Ingredientes opcionais adequados para usar aqui incluem adjuvantes, quelantes, solventes, tampões, bactericidas, hidrótopos, corantes, estabilizantes e/ou perfumes.

Perfumes adequados para serem usados aqui incluem materiais que proporcionam um benefício estético olfativo e/ou encobrem qualquer odor "químico" que o produto possa ter. A principal função de um pequena fracção dos componentes de perfume altamente

voláteis, de baixo ponto de ebulição (tendo baixos pontos de ebulição), nestes perfumes é melhorar a fragrância do próprio produto, mais do que ter impacto no odor subsequente da superfície a ser limpa. No entanto, alguns destes ingrediente de perfume menos voláteis, de ponto de ebulição elevado, proporcionam uma impressão de limpeza e de frescura à superfície e é desejável que estes ingredientes se depositem e estejam presentes na superfície seca. Ingredientes de perfume podem ser facilmente solubilizados nas composições, por exemplo, pelos surfactantes não iónicos. Os ingredientes e composições de perfume adequadas para serem aqui usadas são as convencionais conhecidas na técnica. A selecção de qualquer componente de perfume, ou quantidade de perfume, é apenas baseada em considerações estéticas.

Compostos e composições de perfume adequadas podem encontrar-se na técnica, incluindo as Patentes U.S. Nºs: 4.145.184, Brain e Cummins, concedida a 20 de Março de 1979; 4.209.417, Whyte, concedida a 24 de Junho de 1980; 4.515.705, Moeddel, concedida a 7 de Maio de 1985; e 4.152.172, Young, concedida a 1 de Maio de 1979. Em geral, o grau de substantividade de um perfume é aproximadamente proporcional às percentagens do material de perfume substantivo usado. Perfumes relativamente substantivos contêm pelo menos 1%, preferivelmente pelo menos 10%, de materiais de perfume substantivos. Materiais de perfume substantivos são os componente odoríferos que se depositam nas superfícies, através do processo de limpeza, e são detectáveis por pessoas com acuidade olfactiva normal. Esses materiais tipicamente têm pressões de vapor inferiores à média do material de perfume. Também, têm tipicamente massas moleculares de cerca de 200 e mais e são detectáveis em níveis abaixo dos do material de perfume médio. Ingredientes de perfume úteis aqui, juntamente com o seu carácter de odor e as suas propriedades físicas e químicas, tais como ponto de ebulição e massa molecular, são dados em "Perfume and Flavor Chemicals (Aroma Chemicals)", Steffen Arctander, publicado pelo autor em 1969.

Exemplos de ingredientes de perfume altamente voláteis, de baixo ponto de ebulição, são: anetol, benzaldeído, acetato de benzilo, álcool benzílico, formato de benzilo, acetato de isobornilo, canfeno, ciscitral (neral), citronelal, citronelol, acetato de citronelilo, paracimeno, decanal, di-hidrolinalol, di-hidromircenol, dimetilfenilcarbinol, eucaliptol, geranial, geraniol, acetato de geranilo, garanilnitrilo, acetato de cis-3-hexenilo, hidroxicitronelal, d-limoneno, linalol, óxido de linalol, acetato de linalilo, propionato de linalilo, antranilato de metilo, alfa-metilionona, metilnonilacetaldéido, acetato de metilfenilcarbinilo, acetato de

levomentilo, mentona, iso-mentona, micreno, acetato de mircenilo, mircenol, nerol, acetato de nerilo, acetato de nonilo, álcool feniletílico, alfa-pineno, beta-pineno, gama-terpineno, alfa-terpineol, beta-terpineol, acetato de terpinilo e vertenex (acetato de para-terc-butilciclo-hexilo). Alguns óleos naturais também contêm grandes percentagens de ingredientes de perfume altamente voláteis. Por exemplo, lavandina contém como principais componentes: linalol, acetato de linalilo, geraniol e citranelol. Óleo de limão e terpenos de laranja contêm ambos cerca de 95% de d-limoneno.

Exemplos de ingredientes de perfume moderadamente voláteis são: aldeído amilcinâmico, salicilato de iso-amilo, beta-cariofileno, cedreno, álcool cinâmico, camarina, acetato de dimetilbenzilcarbinilo, etilvanilina, eugenol, iso-eugenol, floracetato, heliotropina, salicilato de 3-cis-hexenilo, salicilato de hexilo, lillial (aldeído para-terc-butil-alfa-metil-hidrocínâmico), gamametilnonona, álcool de patchouli, fenil-hexanol, beta-selineno, acetato de triclorometilfenilcarbinilo, citrato de trietilo, vanilina e veratraldeído. Terpenos de madeira de cedro são compostos principalmente de alfa-cedreno, beta-cedreno e outros sesquiterpenos C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>.

Exemplos dos ingredientes de perfumes menos voláteis, com ponto de ebulição elevado são: benzofenona, salicilato de benzilo, brassilato de etileno, galaxolido (1,3,4,6,7,8-hexa-hidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopentana-gama-2-benzopirano), aldeído hexilcinâmico, liral (4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclo-hexeno-10-carboxaldeído), metilcidrilona, metildi-hidrojasmonato, metil-beta-naftilcetona, indanona de almíscar, cetona de almíscar, tibeteno de almíscar e acetato de feniletilfenilo.

A selecção de qualquer ingrediente de perfume é em primeiro lugar ditada por considerações estéticas.

As composições aqui incluídas podem compreender um ingrediente de perfume ou suas misturas em quantidades até 5,0%, por peso da composição total, preferivelmente em quantidades de 0,1% a 1,5%.

Uma outra classe de compostos opcionais são agentes quelantes tais como os seleccionados do grupo de aminofosfonatos. Compostos aminofosfonato adequados para usar aqui incluem poliaminoalquileno (fosfonato de alquileno), etano-1-hidroxi-difosfonatos de metal alcalino, fosfonatos de nitrilo-trimetileno, fosfonatos de etilenodiamina-

tetrametileno e fosfonatos de dietilenodiamina-pentametileno. Os compostos fosfonato podem estar presentes quer na sua forma ácida ou como sais de diferentes catiões nalgumas ou todas das suas funcionalidades ácidas. Um quelante aminofosfonato preferido para usar aqui é fosfonato de dietileno-triamina-pentametileno. Esse quelante fosfonato está comercialmente disponível de Monsanto sob a designação comercial DEQUEST®.

Podem ser incorporados quelantes nas composições aqui incluídas em quantidades na gama de 0,01% a 10%, por peso de composição total, preferivelmente 0,1% a 5,0%.

A presente invenção será ainda ilustrada pelos seguintes exemplos.

### Exemplos

As composições seguintes foram feitas por mistura dos ingredientes listados nas proporções listadas. Todas as proporções são em % por peso da composição total. Estas composições foram usadas puras ou diluídas para limpar superfícies duras como chão. Foram fornecidos às superfícies limpas excelente desempenho e excelente brilho.

Composições (% ponderal)	1	2	3	4
C7/C9/C11 EO6,5	3,0	3,0	3,0	3,0
C12/C13 EO3	1,0	1,0	1,0	1,0
C13/C15 EO30	2,0	2,0	2,0	2,0
Ácido gordo de noz de palma	0,4	0,4	0,4	0,4
Perfume	0,45	0,45	0,45	0,45
Sokolan® CP5*	1,0	0	0	0
Sokolan® CP7**	0	1,0	0	0
Carboximetilcelulose	0	0	1,0	0
Primal® B 924***	0	0	0	1,0
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1,0	1,0	1,0	1,0
Água e menores	----- até 100% -----			
PH	10,5	10,5	10,5	10,5

A razão molar do referido polímero contendo carboxilato para os iões cálcio nos exemplos 1 a 3 é de 2,1:1 a 1,2:1.

- \* Copolímero ácido maleico-ácido acrílico (M = 70 000)
- \*\* Copolímero policarboxilato (M = 50 000)
- \*\*\* Emulsão contendo policarboxilato disponível comercialmente de Rohm and Hass.

Composições (% ponderal)	5	6	7	8	9	10	11
C7/C9/C11 EO6,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	0,0	0,0
C12/C13 EO3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
C13/C15 EO30	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0
Ácido gordo de noz de palma	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,0
Perfume	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,3	0,3
Sokolan® CP5*	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0	0,5	0,5
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,5	0	0	0,5	1,0	1,0	0,0
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0	1,68	0	0	0	0	0,5
ZnCl <sub>2</sub>	0	0	0,93	0	0	0	0
Água e menores	----- até 100% -----						
PH	10,5		10,5		10,5		10,5

A razão molar do referido polímero contendo carboxilato para os iões divalentes nos exemplos 5 e 8 é de 4,2:1 a 2,4:1, nos exemplos 6 e 7 é de 2,1:1 a 1,2:1, no exemplo 9 é de 6,3:1 a 3,6:1, no exemplo 10 é de 1,1:1 a 1:1,7 e de 3,5:1 a 2,1:1 no exemplo 11.

- Copolímero ácido maleico-ácido acrílico (M = 70 000)

Lisboa, - 6 OUT. 2000

Por THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

  
 ENG.º MANUEL MONIZ PEREIRA

Agente Oficial da Propriedade Industrial

Arco da Conceição, 3, 1.º - 1100 LISBOA.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo de limpeza de uma superfície dura no qual se aplica uma composição líquida compreendendo um polímero contendo carboxilato e um contra ião divalente, adicionado na forma de um sal não complexo ou como um ingrediente com o referido polímero contendo carboxilato, numa razão molar do referido polímero para o referido contra ião divalente de 12:1 a 1:32, e de 0,1% a 50%, por peso da composição total, de um surfactante, no qual o referido polímero contendo carboxilato é um derivado de celulose, um poliacrilato, um homo- ou copolímero de anidrido maleico e/ou ácido acrílico ou uma sua mistura.
2. Processo de limpeza de uma superfície dura de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por a referida composição ser aplicada sobre a referida superfície depois de ter sido diluída com água.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2 caracterizado por a referida superfície não ser enxaguada após a referida composição ter sido aplicada.
4. Composição de limpeza de superfícies duras compreendendo polímero contendo carboxilato e um contra ião divalente, adicionado na forma de um sal não complexo ou como um ingrediente com o referido polímero contendo carboxilato, numa razão molar do referido polímero para o referido contra ião divalente de 12:1 a 1:32, e de 0,1% a 50%, por peso da composição total, de um surfactante, no qual o referido polímero contendo carboxilato é um derivado de celulose, um poliacrilato, um homo- ou copolímero de anidrido maleico e/ou ácido acrílico ou uma sua mistura, estando a referida composição livre de uma enzima proteolítica ou amilolítica e de amida de ácido gordo poli-hidroxiílico.
5. Composição ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizados pela referida composição ser uma composição líquida aquosa tendo um pH de 6 a 13, preferivelmente de 6,5 a 12 e, mais preferivelmente, de 7 a 11.
6. Composição ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizados pelo referido polímero contendo policarboxilato ser carboximetilcelulose, ou um polímero com base em ácido acrílico, com uma massa molecular na sua forma acídica preferivelmente de 2000 a 1000000 ou um copolímero

com base em acrílico/maleico no qual a razão de monómeros acrilato para maleato está na gama de 30:1 a 1:1, com uma massa molecular preferivelmente de 2000 a 100000, ou suas misturas.

7. Composição ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizados por o referido contra ião divalente ser um sal de cálcio, zinco, cádmio, níquel, cobre, cobalto, zircónio, crómio, magnésio, ou suas misturas, e preferivelmente ser cloreto de cálcio e/ou sulfato de magnésio e/ou cloreto de zinco.

8. Composição ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizados por o referido polímero e o referido contra ião divalente estarem presentes numa razão molar do referido polímero para o referido contra ião divalente de 8:1 a 1:16, preferivelmente de 6:1 a 1:12 e, mais preferivelmente de 4:1 a 1:6.

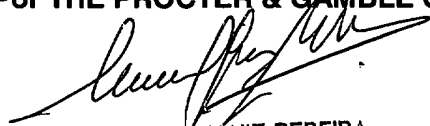
9. Composição ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizados por a referida composição compreender ainda um ingrediente opcional seleccionado do grupo de perfumes, agentes quelantes, adjuvantes, solventes, tampões, bactericidas, hidrótopos, corantes ou suas misturas.

10. Composição ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizados por o referido surfactante ser seleccionado do grupo de surfactantes não iónicos, surfactantes aniónicos, surfactantes zwitteriónicos, surfactantes anfotéricos, surfactantes catiónicos e suas misturas e, preferivelmente, ser um surfactante não iónico ou suas misturas.

11. Composição ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizados por a referida composição compreender de 0,1% a 20% do total da composição do referido surfactante ou suas misturas e, preferivelmente, de 1% a 10%.

Lisboa, - 6 OUT. 2000

Por THE PROCTER & GAMBLE COMPANY



ENG.º MANUEL MONIZ PEREIRA

Agente Oficial da Propriedade Industrial

Arco da Conceição, 3, 1.º - 1100 LISBOA

## RESUMO

### COMPOSIÇÕES DE LIMPEZA DE SUPERFÍCIES DURAS

Revelam-se composições de limpeza de superfícies duras que proporcionam brilho excelente às superfícies limpas com elas. As composições compreendem um surfactante, um polímero contendo carboxilato e um contra íão divalente, numa razão molar do referido polímero para o referido contra íão divalente de 12:1 a 1:32.