



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

(11) PI 0720328-4 B1



(22) Data do Depósito: 19/12/2007

(45) Data de Concessão: 12/06/2018

(54) Título: COMPOSIÇÃO TENSOATIVA E DETERGENTE OU LIMPADOR.

(51) Int.Cl.: B01F 17/42; C11D 1/722

(30) Prioridade Unionista: 11/01/2007 US 60/879,876

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

(72) Inventor(es): PIERRE T. VARINEAU; KARAS S. WEBER; KIRK R. THOMPSON; AARON W. SANDERS

"COMPOSIÇÃO TENSOATIVA E DETERGENTE OU LIMPADOR".

Campo da invenção

[001] Esta invenção refere-se a composições tensoativas compreendendo misturas de álcoois alcoxilados e seu uso em detergentes, limpadores de superfície dura, agentes de flotação de espuma, e emulsificantes.

Histórico da invenção

[002] Uma tendência recente promove a produção de formulações ultraconcentradas ou sistemas que contêm pouca ou nenhuma água. Tais formulações ou concentrados são entregues a um consumidor final que então dilui o concentrado com água para produzir uma solução de trabalho final. Aqueles que usam concentrados consideram como uma abordagem que não prejudica o meio ambiente uma vez que elimina custos associados com transporte de água e reduz exigências de material para embalagem. Tipicamente, os concentrados incluem um ou mais tensoativos não-iônicos porque eles são compatíveis com todos os outros tipos de tensoativos (por exemplo, tensoativos aniônicos, catiônicos e zwitteriônicos). Além disso, os tensoativos não-iônicos resistem à precipitação com água dura e oferecem excelentes vantagens de limpeza de graxa de lubrificação.

[003] Aplicações domésticas e industriais que empregam ultraconcentrados incluem detergentes de lavanderia, limpadores de superfície dura, detergentes de lavadoras de louça automáticas, auxiliares de enxágue, conjuntos de emulsificação (tais como emulsificantes agrícolas), e sistemas de flotação (para aplicações tais como flotação de minério e remoção de tinta de papel).

[004] Fabricantes de sabões e detergentes usam o termo

"diluído" para se referir tanto à dissolução de sólidos como à redução de concentração de líquidos. Por exemplo, um detergente líquido de lavanderia pode ser diluído numa cuba de água. Semelhantemente, um detergente de lavanderia em pó ou em barra que se dissolve numa cuba de água também seria referido como "diluído".

[005] Um problema comum para fórmulas concentradas que contêm tensoativos é o da formação de géis quando se dilui um tensoativo sólido ou líquido com água. Por exemplo, uma formulação ou concentrado consistindo principalmente de etoxilato de nonil fenol 9 molar (tal como TERGITOL™ NP-9) forma géis resilientes de baixa dissolução quando misturados com água. Para consumidores finais (especialmente consumidores domésticos), estes géis de baixa dissolução requerem misturação extensiva que pode interferir com a conveniência e a eficácia de formulações diluídas ou de uso final.

[006] Um jeito de a indústria expressar a tendência de um tensoativo produzir géis é uma "faixa de gel". Uma faixa de gel típica descreve uma porcentagem de amostras formadoras de géis, de um dado número de amostras, cada uma tendo concentração de tensoativo aumentada. Por exemplo, uma faixa de gel menor que 20% indica que duas amostras de nove amostras formam géis; as nove amostras tendo concentrações de tensoativo de 10% em peso, 20% em peso, 30% em peso, 40% em peso, 50% em peso, 60% em peso, 70% em peso, 80% em peso e 90% em peso, cada porcentagem em peso (% em peso) baseado no peso combinado de tensoativo e água desionizada. Uma amostra forma gel quando ela não é capaz de escoar por pelo menos cinco segundos a 23°C quando se inverte seu recipiente 180° a

fim de que o bocal ou gargalo aberto do recipiente fique voltado para baixo. Para muitas aplicações, idealmente, um tensoativo não tem nenhuma faixa de gel. Em outras palavras, ele não forma quaisquer géis quando misturado com água.

[007] Em alguns casos, a tendência de formar géis pode ser superada adicionando na formulação um agente antigelificante tal como um solvente ou um poliglicol. Por exemplo, uma formulação simples contendo 20% em peso de etoxilato de nonil fenol 9 molar (TERGITOL™ NP-9) e 80% em peso de propileno glicol (cada % em peso baseado no peso da formulação) não formará géis quando diluída com água. Entretanto, a adição de agentes antigelificantes tende a aumentar o custo e a complexidade global da formulação, e portanto, pode ser indesejável.

[008] Além da tendência de formação de gel, uma consideração importante de propriedade física para uso na seleção de um tensoativo é sua tendência de sofrer aumento de viscosidade quando as temperaturas caem ou diminuem. Os usuários de tensoativos selecionam, tipicamente, "ponto de fluidez" ou "temperatura de ponto de fluidez" como um indicador geral de características de manuseio de um tensoativo puro em temperaturas reduzidas. Eles consideram o ponto de fluidez como aquela temperatura abaixo da qual um tensoativo líquido derramará de um recipiente.

[009] Muitos tensoativos não-iônicos são alcoxilatos de álcoois graxos contendo mais que cerca de oito átomos de carbono (C_8+). Tipicamente, os alcoxilatos são polímeros em blocos ou aleatórios de etoxi, propoxi, butoxi, ou ainda grupos alcoxi maiores. Estes alcoxilatos variam em tamanho de grupo alquila, usualmente representado por "R", e em número

de grupos alcoxi numa cadeia polimérica, também referido como "grau de alcoxilação". O número e tamanho de grupos alcoxilato afeta os atributos de desempenho de tensoativo incluindo dispersibilidade e estabilidade em várias soluções, poder detergente, formação de espuma, e desempenho de limpeza.

[0010] Nos últimos anos, a indústria química global expressa um interesse crescente em usar fontes renováveis, tais como óleos de sementes ou de plantas, para reduzir a dependência de estoques de abastecimento de petróleo e gás natural. Os óleos de sementes contêm ácidos graxos que podem ser convertidos em álcoois usando tecnologia conhecida. Os álcoois, por sua vez, podem ser convertidos em alcoxilatos de álcoois por métodos tais como aqueles discutidos em "Nonionic Surfactants" ("Tensoativos não-iônicos"), Martin, J. Schick, Editor, 1967, Marcel Dekker, Inc., ou na publicação de pedido de patente U.S. (USPAP) 2005/0170991A1. Os álcoois de ácidos graxos podem ser alcoxilados usando catalisadores de cianeto metálico incluindo (mas não limitados a) aqueles descritos na patente U.S. (USP) nº 6.429.342.

[0011] Os álcoois derivados de estoques de abastecimento naturais tendem a ter cadeias carbônicas que são mais lineares, e menos ramificadas, que as dos álcoois derivados de produtos de petróleo e gás natural, que podem ser consideradas como semilineares ou ramificadas. Além disso, quando produzidos via hidrogenação de ácidos graxos, os álcoois tendem a ser álcoois primários tendo somente um grupo reativo e um mesmo número de átomos de carbono em cada cadeia ou molécula. Quando alcoxilados, os álcoois derivados de estoques de abastecimento naturais produzem tensoativos que

podem comportar-se um pouco diferentemente de seus análogos de petróleo e gás natural. Por exemplo, alcoxilatos com uma estrutura geralmente linear tendem a se auto-associar e formar géis em água numa extensão maior que aqueles com uma estrutura semilinear ou ramificada. Como tal, os tensoativos baseados em álcoois derivados de óleos naturais alcoxilados frequentemente não funcionam quando colocados em substituições por tensoativos baseados em álcoois alcoxilados derivados de estoques de abastecimento de petróleo e gás natural. Como eles não são colocados em substituições, os formuladores devem acomodar diferenças entre tensoativos baseados em óleos naturais e tensoativos baseados em petróleo ou gás natural na preparação de formulações para vários usos.

[0012] Alcoxilatos de cadeias relativamente curtas de álcoois lineares derivados de petróleo ou gás natural, isto é, aqueles onde R contém de 6 a 10 átomos de carbono (C_{6-10} ou C_6-C_{10}), tipicamente não formam géis, e frequentemente são usados em aplicações para evitar formação de gel. Por exemplo, TRITON™ XL-80N, baseado num alcoxilato de uma mistura de álcoois de C_8-C_{10} , exibe uma faixa de gel estreita (menos que 20% da faixa de diluição de 0% a 100%) e frequentemente é usado em formulações para superfícies duras que requerem dissolução rápida na ausência de géis. Outros alcoxilatos de cadeia curta que não têm nenhuma faixa de gel incluem PLURAFAC™ (baseado numa mistura de alcoxilatos de C_6-C_{10}), ALFONIC™ 810-60 (um etoxilado de C_8-C_{10}), e SURFONIC™ JL-80X (um alcoxilato de C_{8-10}).

[0013] Embora estes alcoxilatos de cadeias relativamente curtas de álcoois lineares formem poucos géis, talvez nenhum, na diluição com água, eles atuam mal em algumas aplicações.

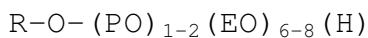
Por exemplo, os alcoxilatos de C₈-C₁₀ de álcoois lineares não atuam bem em alguns testes padronizados de limpeza de lavanderia. Por outro lado, formulações com alcoxilatos de cadeias relativamente longas de álcoois lineares derivados de petróleo ou gás natural, por exemplo etoxilatos de álcoois de C₁₁-C₁₆, têm melhor desempenho detergente que alcoxilatos de álcoois lineares de C₈-C₁₀, mas tendem a formar mais géis. A formação de gel ainda mais problemática com os etoxilatos de álcoois baseados em óleos de sementes de C₁₂-C₁₈, uma vez que estes materiais são 100% lineares e forma géis muito difíceis de se dissolverem em água.

[0014] Uma abordagem para melhorar propriedades gerais tais como poder detergente, remoção de óleo, ou limpeza de metais é usar misturas de dois ou mais tensoativos não-iônicos. Entretanto, parecem ser desconhecidas as misturas de alcoxilatos, especialmente alcoxilatos de álcoois de C₁₀-C₁₆, para dar tensoativos com propriedades específicas (por exemplo, um determinado ponto de fluidez, faixa de gel baixa ou reduzida, e um poder detergente desejado) quando usados em fórmulas ultraconcentradas.

[0015] A patente U.S. nº 3.983.078 ensina o uso de misturas de tensoativos de óxido de alquíleno de cadeia longa e co-tensoativos de óxido de alquíleno de cadeia curta. As misturas têm um balanço hidrofílico/lipofílico (HLB) numa faixa de cerca de 10,8 a 12,0. Estas misturas tensoativas são reivindicadas como uma parte de formulações complexas ou misturas que incorporam construtores (tripolifosfato de sódio), hidrótropos (tolueno sulfonato de sódio), espessantes (carboximetil celulose de sódio), e outros aditivos. Neste caso, "cadeia longa" refere-se a uma fórmula: R-O-(C_yH_{2y}O)_a-

$(C_zH_{2z}O)_b - C_wH_{2w}OH$, onde R varia de C_{8-15} , $a = 0-11$; $b = 0-11$; $a+b = 4-11$; $y = 2-3$; $z = 2-3$; $w = 2-3$; e "cadeia curta" compreende uma fórmula $R_1-O-(C_2H_4)_x-C_2H_4OH$, onde $R_1 = C_{8-11}$ e $x = 3,5-5$. Misturas ilustrativas incluem 60-80% em peso do componente de "cadeia longa" e 20-40% em peso do componente de "cadeia curta", as porcentagens em peso baseadas no peso da mistura e totalizando 100%.

[0016] A patente U.S. nº 4.965.014 descreve misturas tensoativas não-iônicas líquidas tendo uma fórmula geral

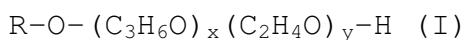


onde PO refere-se a óxido de propileno, EO refere-se a óxido de etileno, O representa oxigênio e H representa hidrogênio. As misturas têm componentes com R selecionado a fim de que $C_8 = 0$ a 5%, $C_{9-10} = 75$ a 90%, $C_{11-12} = 5$ a 15%, $C_{13-14} = 4$ a 10%, $C_{15-16} = 0$ a 3%.

[0017] A publicação WO 94/10278 descreve misturas de tensoativos baseadas numa mistura de componente A com componente B em razões ponderais variando de 4:1 a 10:1 (80% em peso a 91% em peso do componente A). O componente A é definido como $R^1-(OC_3H_6)_n-(OC_2H_4)_p-OH$, na qual R^1 é um resíduo de alquila com 6 a 10 átomos de carbono, n é um número de 0,5 a 8, p é um número de 4 a 10. O componente B é definido como $R^2-(OC_2H_4)_q-OH$, na qual R^2 é um resíduo de alquila com 10 a 22 e q é um número de 4 a 10. O exemplo ensina uma mistura de 85% de um alcoxilato de C_8 com 15% de um etoxilato de C_{12-14} .

Sumário da invenção

[0018] Um aspecto desta invenção é uma composição tensoativa compreendendo pelo menos um tensoativo não-iônico representado pela Fórmula (I)



na qual x é um número real dentro dos limites de uma faixa de 0,5 a 3, y é um número real dentro dos limites de uma faixa de 2 a 10, e R é uma mistura de grupos de alquila linear baseados em óleos de sementes com uma distribuição de grupos alquila como se segue na qual cada porcentagem em peso baseia-se no peso de todas os grupos de alquila presentes na distribuição e a soma das porcentagens em peso na distribuição total vale 100% em peso:

Átomos de carbono no grupo Quantidade
alquila

C ₆	0% em peso - 40% em peso
C ₈	20% em peso - 40% em peso
C ₁₀	20% em peso - 45% em peso
C ₁₂	10% em peso - 45% em peso
C ₁₄	0% em peso - 40% em peso
C ₁₆ -C ₁₈	0% em peso - 15% em peso

[0019] As composições tensoativas da presente invenção combinam, preferivelmente, poder detergente ou desempenho de limpeza típico alcoxilatos de alquila ramificada ou semi-ramificada de C₁₁-C₁₆ derivados de petróleo com faixas de gel e, mais preferivelmente, pontos de fluidez e, ainda mais preferivelmente, características de diluição em água, típicos de alcoxilatos de alquila ramificada ou semi-ramificada de C₆-C₁₀.

[0020] As composições tensoativas da presente invenção exibem pelo menos uma, preferivelmente mais do que uma, e ainda mais preferivelmente todas das várias propriedades físicas ou de desempenho. As propriedades são: (a) uma faixa de gel de menos que 20% quando misturadas com água; (b) um ponto de fluidez menor que 10°C; (c) poder detergente para lavanderia; (d) umedecimento superficial dinâmico e umedecimento têxtil semelhante aos do tensoativo TERGITOL NP-9; (e) biodegradabilidade definida pela diretiva europeia

para detergentes (teste OECD 301); (f) propriedades de espuma desejáveis baseadas no teste de espuma de Ross-Miles (espuma inicial >100mm, espuma de 5min <50mm); (g) tempo de dissolução em água de menos que 2 minutos; (h) tempos de umedecimento de menos que 50 segundos numa concentração de tensoativo em água de 0,05% em peso, baseado no peso total de tensoativo e água; e (i) concentração crítica de micela menor que 500 ppm.

[0021] As composições tensoativas desta invenção encontram utilidade em ultraconcentrados, especialmente aqueles usados em aplicações tais como de lavanderia, limpeza de superfície dura, emulsificação, e processos de flotação de espuma. Em particular, as composições tensoativas desta invenção podem substituir etoxilatos de nonil fenol, etoxilatos de álcoois ou alcoxilatos de álcoois derivados de petróleo convencionais em muitas aplicações (mas não limitadas a) detergentes de lavanderia agentes de limpeza de superfícies duras, tintas, revestimentos, processamento de flotação, emulsificação, umedecimento geral, adjuvantes para substâncias químicas agrícolas, limpeza têxtil, processamento têxtil, processamento de polpa, processamento de papel, mineração, processamento de espuma de poliuretano, cuidado pessoal, e recuperação de campo petrolífero.

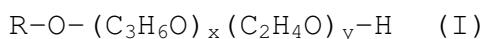
[0022] As composições desta invenção detalhadas abaixo compreendem alcoxilatos tendo pelo menos três grupos alquila de comprimentos diferentes, com um subconjunto preferido incluindo pelo menos quatro grupos alquila de comprimentos diferentes. As composições tensoativas desta invenção têm melhores propriedades de dissolução e manuseio e poder detergente em relação às composições tensoativas tendo o

mesmo número de átomos de carbono em grupos alquila, mas derivadas de petróleo ou gás natural. As composições tensoativas da presente invenção têm utilidade particular numa formulação de ultraconcentrado onde elas constituem de 2% em peso a 90% em peso da formulação, baseado no peso total da formulação. As composições tensoativas da presente invenção permitem minimizar, preferivelmente eliminar, o uso de agentes antigelificantes, tais como solventes ou poliglicóis, ao formular tais ultraconcentrados.

Descrição da invenção

[0023] Cada ocorrência de uma faixa neste pedido de patente inclui ambos os pontos extremos que estabelecem a faixa salvo se declarado diferentemente. Em outras palavras, uma faixa de 2 a 10 inclui necessariamente tanto 2 como 10, salvo se declarado diferentemente.

[0024] As composições tensoativas da presente invenção compreendem pelo menos um, preferivelmente mais do que um, tensoativo não-iônico representado pela Fórmula (I)



[0025] Na Fórmula (I), cada grupo C_3H_6O pode também ser chamado de grupo PO ou poli(oxipropileno) e cada grupo C_2H_4O pode também ser chamado de grupo EO ou poli(oxietileno). Além disso, x é um número real dentro dos limites de uma faixa de 0,5 a 3 e y é um número real dentro dos limites de uma faixa de 2 a 10. Finalmente, R representa uma mistura de grupos de alquila linear que são alcoxilatos de álcoois derivados de óleos de sementes. Ainda mais preferivelmente, R tem uma distribuição de grupos alquila de acordo com as faixas mostradas na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Porcentagens de grupos alquila

Comprimento de cadeia carbônica do grupo alquila	Porcentagem em peso
C ₆	0-40
C ₈	20-40
C ₁₀	20-45
C ₁₂	10-45
C ₁₄	0-40
C ₁₆	0-15

[0026] Como mostrou a Tabela 1, R pode ser uma mistura de exatamente três grupos alquila, C₈, C₁₀ e C₁₂. Qualquer um ou mais de grupos alquila C₆, C₁₄ e C₁₆ podem, mas não necessitam, estar presentes em composições tensoativas da presente invenção. Quando presentes, as quantidades de grupos alquila de C₆, C₁₄ e C₁₆ podem satisfazer qualquer uma das respectivas faixas mostradas na Tabela 1 desde que a soma de todas as porcentagens em peso seja igual a 100% em peso.

[0027] Os tensoativos da presente invenção, algumas vezes referidos como alcoxilatos, são preferivelmente preparados de maneira sequencial que inclui grupos de propoxilação (adição de PO ou poli(oxipropileno)) de um álcool ou mistura de álcoois para formar um bloco de EO ligado ao bloco de PO, mas espaçados de R que representa grupos alquila do álcool ou mistura de álcoois. Pode-se começar com uma mistura de álcoois que proveja uma distribuição de grupos alquila e depois, sequencialmente, propoxilar e etoxilar a mistura ou propoxilar e etoxilar, separadamente, álcoois selecionados e depois combinar tais alcoxilatos (álcoois proxoxilados e etoxilados) em proporções suficientes para prover uma distribuição tal como mostrada na Tabela 1 acima.

[0028] A Fórmula (I) acima, inclui as variáveis "x" e "y" que, consideradas juntas, estabelecem um grau de alcoxilação numa distribuição oligomérica. Individualmente, "x" e "y"

representam graus médios de propoxilação e etoxilação, respectivamente. O grau de propoxilação ou "x" cai preferivelmente dentro de uma faixa de 0,5 a menos que 4, mais preferivelmente dentro de uma faixa de 0,5 a 3, ainda mais preferivelmente dentro de uma faixa de 2 a 3, e ainda mais preferivelmente dentro de uma faixa de 2,5 a 3. O grau de etoxilação ou "y" cai preferivelmente dentro de uma faixa de 2 a 10, mais preferivelmente dentro de uma faixa de 2 a 8, ainda mais preferivelmente dentro de uma faixa de 4 a 8, e ainda mais preferivelmente dentro de uma faixa de 6 a 8.

[0029] Como regra geral para selecionar graus de propoxilação e etoxilação, note-se que quando aumenta a propoxilação de um tensoativo de C₈ convencional derivado de petróleo assim faz o poder detergente do tensoativo, mas ocorre uma situação em que propoxilação ou um valor "x" maior que cerca de 3 conduz, tipicamente, a uma diminuição da biodegradabilidade.

[0030] Um subconjunto preferido de composições tensoativas da presente invenção representadas pela Fórmula (I) inclui x estando dentro de uma faixa de 2,5 a 3, y permanecendo dentro de uma faixa de 2 a 10 e R tendo uma distribuição de grupos alquila mostrada na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Porcentagens de grupos alquila

Comprimento de cadeia carbônica do grupo alquila	Porcentagem em peso
C ₆	0-36
C ₈	22-40
C ₁₀	27-44
C ₁₂	14-35
C ₁₄	5-13
C ₁₆	0-5

[0031] Em outras palavras, as composições tensoativas mostradas na Tabela 2 devem incluir uma mistura de pelo menos

quatro grupos alquila de C₈, C₁₀, C₁₂ e C₁₄. Qualquer um ou ambos os grupos alquila de C₆ e C₁₆ podem, mas não necessitam estar presentes em composições tensoativas deste subconjunto preferido da presente invenção. Quando presentes, as quantidades de grupos alquila de C₆ e C₁₆ podem satisfazer qualquer uma de suas respectivas faixas mostradas na Tabela 2 desde que a soma de todas as porcentagens em peso seja igual a 100% em peso.

[0032] Os exemplos seguintes ilustram, mas não limitam, a presente invenção. Todas as partes e porcentagens baseiam-se em peso, salvo se declarado diferentemente. Todas as temperaturas estão em °C. Os Exemplos (Ex.) da presente invenção são designados por algarismos arábicos e os Exemplos Comparativos (Ex. Comp.) são designados por letras maiúsculas do alfabeto.

Ex. Comp. A: Preparação de C₈₋₁₀O(PO)₃(EO)_{5,5}H

[0033] Combinam-se pesos iguais (1000g de cada) de 1-octanol (99%) (Aldrich Cat. 47232-8) (CAS# 11-87-5) e 1-decanol (álcool decílico) (Aldrich Cat# 12-058-4) (CAS# 112-30-1) para formar uma mistura de álcoois. Adicionam-se 3g de hidróxido de potássio (KOH) em flocos em 1000g da mistura de álcoois para formar uma mistura catalisada. Destila-se a mistura catalisada num vácuo parcial (50 mmHg) com uma purga de nitrogênio por 45 minutos numa temperatura de 100°C, ou até a mistura catalisada ter um conteúdo de água menor que 500 partes em peso por milhão de partes em peso de mistura catalisada (ppm).

[0034] Adicionam-se 1210 g de óxido de propileno (PO) na mistura catalisada destilada com agitação para prover uma primeira mistura combinada e aquece-se a mistura combinada

até uma temperatura de 130°C. Com agitação contínua, mantém-se a primeira mistura combinada numa temperatura de 130°C por quatro horas para permitir que a propoxilação prossiga substancialmente até o fim e produza um intermediário propoxilado.

[0035] Com agitação contínua e manutenção da temperatura de 130°C, adicionam-se 1685g de óxido de etileno no intermediário propoxilado para prover uma segunda mistura combinada. Mantendo-se a agitação e a temperatura de 130°C durante toda a adição das 1685g de óxido de etileno (EO) e por um período de mais duas horas após o término da adição o que permite que a etoxilação prossiga substancialmente até o fim evidenciado por um conteúdo de EO residual de menos que 10ppm, baseado no peso da segunda mistura combinada, e produza um produto bruto.

[0036] Resfria-se o produto bruto até uma temperatura de 70°C depois se neutraliza adicionando 2,4g de ácido acético produzindo um tensoativo propoxilado e etoxilado. O tensoativo tem um ponto de turvamento final, medido como uma solução aquosa a 1% em peso, de acordo com ASTM D 2024, de 46,3°C.

Ex. Comp. B: Preparação de $C_{12-14}O(PO)_2(EO)_7H$

[0037] Combinam-se pesos iguais (1000 g de cada) de 1-dodecanol (99%) (Aldrich 44381-6) (CAS# 112-53-8) com 1-tetradecanol (Aldrich T-960-5) (CAS# 112-72-1) para formar uma mistura de álcoois de C₁₂ e C₁₄. Adicionam-se 2g de KOH em flocos em 900g da mistura para formar uma mistura catalisada como no Ex. 1.

[0038] Reproduz-se o Ex. 1 com mudanças para primeiro propoxilato com 540 g de PO, depois para etoxilato com 1540g

de EO e neutraliza-se com 1,5g de ácido acético. O tensoativo propoxilado e etoxilado tem um ponto de turvamento de 51°C.

Ex. 1: Preparação de alcoxilato de C₆₋₁₆ usando álcoois pré-misturados

[0039] Combinam-se 500g de um álcool de C₈₋₁₀ derivado de óleo de sementes, com um número de hidroxilos de aproximadamente 386 (correspondendo a uma mistura consistindo de 55% de n-decanol e cerca de 45% de n-octanol), com 500g de uma mistura de álcoois de C₁₂₋₁₆ derivados de óleo de sementes tendo um número de hidroxilos de aproximadamente 288 (correspondendo a uma mistura consistindo de 70% de n-dodecanol, 25% de n-tetradecanol e 5% de n-hexadecanol) para prover uma corrente de álcoois misturados. A corrente de álcoois misturados provê uma distribuição de porcentagens em peso de grupos alquila como se segue: C₈= 22,5%, C₁₀= 27,5%, C₁₂= 35%, C₁₄= 12,5% e C₁₆= 2,5%.

[0040] Adicionam-se 3 g de KOH na corrente de álcoois misturados para formar uma mistura catalisada tal como no Ex. 1. Destilam-se 633,57g da mistura catalisada tal como no Ex. 1, mas se reduz o tempo na temperatura de 45 minutos para 10 minutos. Reproduz-se o Ex. 1 com mudanças para primeiro propoxilato com 540g de PO, depois para etoxilato com 820g de EO na mistura catalisada destilada. Efetua-se a neutralização do produto bruto com 2,2g de ácido acético.

[0041] O tensoativo propoxilado e etoxilado tem um ponto de turvamento final de 34,4°C e uma estrutura (baseada nos suprimentos de matérias-primas) de C₈₋₁₆O(PO)_{2,5}(EO)₅H.

Ex. Comp. C: C₈₋₁₀O(PO)_{2,5}(EO)_{6,5}H

[0042] Reproduz-se o Ex. 1 com mudanças para converter 1035 g de um álcool de C₈₋₁₀ derivado de óleo de sementes num

tensoativo propoxilado e etoxilado. O álcool tem um número de hidroxilos de aproximadamente 386 (correspondendo a uma mistura consistindo de 55% de n-decanol e cerca de 45% de n-octanol). As mudanças incluem destilação por 30 minutos a 5 mmHg em vez de 45 minutos a 50 mmHg como no Ex. Comp. A para atingir um conteúdo de água menor que 200ppm. As mudanças incluem também 1050 g de PO, 1590 g de EO, adição de EO antes que a propoxilação continue até um ponto onde PO residual ou não-reagido atinge um nível de menos que 50 ppm e um aumento na quantidade de ácido acético para 2,7 g.

[0043] O tensoativo propoxilado e etoxilado tem um ponto de turvamento final de 51,2°C e uma estrutura (baseada nos suprimentos de matérias-primas) de $C_{8-10}O(PO)_{2,5}(EO)_{6,5}H$.

Ex. Comp. D: $C_{12-14}O(PO)_{2,5}(EO)_{8}H$

[0044] Reproduz-se o Ex. Comp. C com mudanças para preparar um tensoativo propoxilado e etoxilado a partir de 998 g de uma mistura de álcoois de C_{12-16} derivados de óleo de sementes com um número de hidroxilos de aproximadamente 288 (correspondendo a uma mistura consistindo de 70% de n-dodecanol, 25% de n-tetradecanol e 5% de n-hexadecanol). As mudanças incluem reduzir o tempo de destilação para 15 minutos, propoxilação com 750g de PO, etoxilação com 1815g de EO, e neutralização com 2,6g de ácido acético.

[0045] O tensoativo propoxilado e etoxilado tem um ponto de turvamento final de 54,5°C e uma estrutura (baseada nos suprimentos de matérias-primas) de $C_{12-14}O(PO)_{2,5}(EO)_{8}H$.

Ex. Comp. E: Uma mistura 50:50 de Ex. Comp. A ($C_{8-10}O(PO)_{3}(EO)_{5,5}H$) e de Ex. Comp. B ($C_{12-14}O(PO)_{2}(EO)_{7}H$)

[0046] Produz-se uma mistura simples de dois tensoativos preparados separadamente misturando 100g do tensoativo do Ex.

Comp. A com 100g do tensoativo do Ex. Comp. B.

Ex. 2: Mistura 65:35 de Ex. Comp. C ($C_{8-10}O(PO)_{2,5}(EO)_{5,8}H$) e de Ex. Comp. D ($C_{12-14}O(PO)_{2,5}(EO)_8H$)

[0047] Reproduz-se o Ex. Comp. E usando 130g do tensoativo do Ex. Comp. C e 70g da mistura de tensoativos do Ex. Comp. D. A mistura resultante dos tensoativos baseados em óleo de sementes tem uma distribuição de grupos R como se segue: $C_8 = 28,09\%$ em peso, $C_{10} = 34,34\%$ em peso, $C_{12} = 26,30\%$ em peso, $C_{14} = 9,39\%$ em peso e $C_{16} = 1,88\%$ em peso, cada % em peso baseando-se no peso total da distribuição.

Exemplo 3: Teste de aplicação

[0048] Teste de umedecimento de Draves de AATCC (American Association of Textile Chemists and Colorists) Teste 17 (ASTM D 2281) - Preparam-se soluções a 0,05% em peso, 0,10% em peso e 0,15% em peso de tensoativo em água desionizada. Coloca-se uma meada de algodão (fio de descascador penteado de 40/2 de Testfabrics, Inc.) em cada solução e mede-se o tempo decorrido até a meada desmontar. Além disso, calcula-se uma concentração de tensoativo requerida para umedecer em 20 segundos baseado numa regressão linear de um gráfico de log de tempo contra log de concentração construído com dados do teste de soluções a 0,05% em peso, 0,10% em peso e 0,15% em peso.

Teste de altura de espuma de Ross-Miles - ASTM D 1173

[0049] Mensuração de tensão superficial e de concentração de micela crítica (CMC) - Mede-se a tensão superficial (em dina/cm²) usando placa de Wilhelmy) de uma solução de tensoativo em água enquanto se adiciona, em incrementos, tensoativo em água desionizada, e gráfico de resultados de teste contra concentração de tensoativo. A concentração de

micela crítica é o ponto no qual um aumento na concentração de tensoativo não mais resulta numa mudança de tensão superficial.

Teste de ponto de fluidez - Teste ASTM D97

[0050] Teste de tempo de dissolução - Mede-se o tempo requerido para 50g de um tensoativo dissolver-se em um litro (L) de água a 20°C com agitação usando um agitador aéreo operando numa taxa de agitação de 500 rpm.

[0051] Submetem-se os tensoativos de Ex. Comp. A-E, Ex. 1-2, dois tensoativos comerciais (Ex. Comp. F= TERGITOL™ NP-9, obtênel comercialmente de The Dow Chemical Company; Ex. Comp. G= NEODOL™ 25-7, obtênel comercialmente de Shell Chemicals) e um tensoativo experimental (Ex. Comp. H) que tem a mesma composição do Ex. Comp. A exceto que se inverte a ordem de propoxilação e etoxilação, ao teste de umedecimento de Draves, teste de tensão superficial, teste de concentração de micela crítica e teste de altura de espuma de Ross-Miles (inicial e final (após cinco minutos) e resume-se os resultados de testes na Tabela 3 abaixo). Para propósitos de referência, a água desionizada tem uma tensão superficial de 73 dina/cm. Além disso, submetem-se os tensoativos de Ex. Comp. A-G e Ex. 1-2 ao teste de ponto de fluidez, teste de tempo de diluição e teste de faixa de gel e resume-se os resultados de teste na Tabela 4 abaixo onde, para o teste de faixa de gel, L= líquido, G= gel e S= sólido.

	Tempos de umedecimento, s (Draves)				Tensão superficial		Espuma de Ross Miles	
	Exemplo	0,05%	0,10%	0,15%	Conc umedecim. de 20s, % em peso	CMC (ppm)	Tensão superf. em 0,1% em peso	Inicial (mm)
Ex. 1	29,5	10,5	5	0,06	11	30	110	25
Ex. 2	40	11	5,5	0,09	18	29	120	10
ExComp A	38	7,5	3,5	0,07	190	29	109	22

ExComp B	38	17	10	0,09	11	30	105	20
ExComp C	48	10	4,5	0,07	115	29	105	15
ExComp D	36	18	10	0,09	16	31	105	50
ExComp E	38	10	7	0,07	33	29	115	40
ExComp F	34	12	6	0,07	20	30	148	35
ExComp G	63	22	13	0,11	11	28	105	100
ExComp H	137	10	5	0,09	530	30	60	5

[0052] Os dados da Tabela 3 demonstram que a ordem de alcoxilação é importante, pelo menos em termos de resultados para testes de tempos de umedecimento de Draves em concentração de 0,05% em peso de tensoativo, CMC e altura de espuma de Ross Miles mostrados comparando o Ex. Comp. A (propoxilação seguida por etoxilação) e Ex. Comp. H (etoxilação seguida por propoxilação). Os dados da Tabela 3 demonstram também que tensoativos baseados em óleos de sementes da presente invenção têm bom desempenho no teste de espuma de Ross Miles e desempenho desejável em CMC. A Tabela 4 abaixo mostra que tais tensoativos têm baixa faixa de gel.

Tabela 4

Exemplo	Pto. fluidez °C	Tempo dissolução (min:s)	Faixa de gel, % de tensoativo em água a 23°C									
			10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Ex. 1	-3	0:30	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Ex. 2	6	0:20	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Ex Comp A	3,5	0:05	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Ex Comp B	14,5	20:00	L	L	L	G	G	G	G	G	L	L
Ex Comp C	6	0:06	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Ex Comp D	16	20:00	L	L	L	G	G	G	G	G	L	L
Ex Comp E	4	0:50	L	L	L	G	L	L	L	L	L	L
Ex Comp F	-1	8:32	L	L	L	L	G	G	G	L	L	L
Ex Comp G	26	16:00	L	L	L	G	G	G	G	G	L	S

L= líquido; G= gel; S= sólido

[0053] Os dados da Tabela 4 demonstram que os tensoativos baseados em óleos de sementes da presente invenção com uma distribuição de grupos R acima especificada têm uma combinação de faixa de gel estreita (menos que 20% da faixa de diluição de 0% a 100%), acoplada com um tempo rápido de dissolução (menos que 2 minutos) e um baixo ponto de fluidez (menor que 10°C). Tensoativos que carecem de uma fração de C₈-C₁₀, tais como no Ex. Comp. B e no Ex. Comp. D, tendem a ter uma faixa de gel inaceitavelmente ampla, um tempo de dissolução excessivamente longo, e um ponto de fluidez inaceitavelmente elevado.

Ex. 4: Propriedades de desempenho detergente de misturas tensoativas

[0054] Executa-se o teste de lavanderia usando um Terg-O-Meter com condições de teste como se segue: taxa de agitação= 100 ciclos/minuto; temperatura de lavagem= 40°C; tamanho do banho de lavagem= 1 L; amostras de pano de poliéster/algodão quadradas de 7,5 cm x 7,5 cm, com bordas perfuradas, usando sebo/pigmento (STC EMPA 119) de Testfabrics™. Lavam-se as amostras de pano, usando água desionizada com 300 ppm de tensoativo. Mede-se o delta de refletância usando um colorímetro Hunter no modo de "refletância". Resumem-se os resultados de teste na Tabela 5 abaixo. Além de usar tensoativos dos Ex. Comp. A-E e dos Ex. 1-2, e tensoativos comerciais (Ex. Comp. F e Ex. Comp. G), o Ex. Comp. I representa um controle apenas com água desionizada.

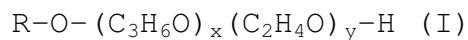
Tabela 5

Exemplo	Delta refletância (Terg-o-meter)
Ex. 1	6,314
Ex. 2	9,386
Ex. Comp. A	1,202
Ex. Comp. B	10,482
Ex. Comp. C	3,016
Ex. Comp. D	11,446
Ex. Comp. E	9,336
Ex. Comp. F	11,988
Ex. Comp. G	11,496
Ex. Comp. I	0,734

[0055] Os dados da Tabela 5 mostram que determinados tensoativos têm melhor desempenho que outros do ponto de vista de poder detergente em lavanderia. Os tensoativos baseados em álcoois de C₈-C₁₀ (Ex. Comp. A, Ex. Comp. C) mostram mau desempenho detergente (onde se define "mau" como <5 unidades de delta refletância, tal como mostrado na Tabela 5) mas excelentes tempos de dissolução, pontos de fluidez, e faixas de gel (mostrados na Tabela 4). tensoativos baseados em álcoois de C₁₂₊ (Ex. Comp. F, Ex. Comp. G, Ex. Comp. B, Ex. Comp. D) mostram bom desempenho de lavanderia (onde se define "bom" como >9 unidades de delta refletância, tal como mostrado na Tabela 5), mas maus tempos de dissolução e más faixas de gel (mostrados na Tabela 4). Somente aqueles tensoativos baseados em misturas críticas de C₈-C₁₀ e C₁₂-C₁₄ (Ex. Comp. E, um tensoativo baseado em petróleo e Ex. 2, um tensoativo baseado em óleo de sementes) mostram desempenho de lavanderia de moderado a bom (onde se define "moderado a bom" como >5 unidades de delta refletância) e excelentes tempos de dissolução, pontos de fluidez, e faixas de gel.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição tensoativa, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um tensoativo não-iônico representado pela Fórmula (I)



na qual x é um número real dentro dos limites de uma faixa de 0,5 a menos que 4, y é um número real dentro dos limites de uma faixa de 2 a 10, e R é uma mistura de grupos de alquila linear baseados em óleos de sementes com uma distribuição de grupos alquila como se segue na qual cada porcentagem em peso baseia-se no peso de todos os grupos de alquila presentes na distribuição e a soma das porcentagens em peso na distribuição total vale 100% em peso: sendo que os átomos de carbono nos grupos de alquila C6, C8, C10, C12, C14 e C16-18 devem estar presentes, respectivamente, nas quantidades de 0% em peso - 40% em peso; 20% em peso - 40% em peso; 20% em peso - 45% em peso; 10% em peso - 45% em peso; 0% em peso - 40% em peso; e 0% em peso - 15% em peso.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de x ser um número real menor ou igual a 3.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de x ser um número real dentro dos limites de uma faixa de 2-3.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de x ser menor que y.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de y ser maior ou igual a 2 vezes x.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de x ser de 2,5 a 3, e o grupo alquila ser como se segue: sendo que os átomos de carbono nos grupos de alquila

C6, C8, C10, C12, C14 e C16-18 devem estar presentes, respectivamente, nas quantidades de 0% em peso - 40% em peso; 20% em peso - 40% em peso; 20% em peso - 45% em peso; 10% em peso - 45% em peso; 0% em peso - 40% em peso; e 0% em peso - 15% em peso.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizada pelo fato de ter um ponto de fluidez menor que 15°C.

8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-6, caracterizada pelo fato de ter uma faixa de gel menor que 20%.

9. Detergente ou limpador, caracterizado pelo fato de compreender a composição conforme definida por qualquer uma das reivindicações 1-6 numa quantidade dentro dos limites de uma faixa de 1 por cento em peso a 99,1 por cento em peso baseado, em cada caso, no peso total do detergente ou limpador.

10. Detergente ou limpador, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de compreender ainda um aditivo e água desionizada.