

MEMÓRIA DESCRITIVA

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

Nº 95.491 N

NOME: THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

norte-americana, industrial, com sede em One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, Ohio 45202, Estados Unidos da América.

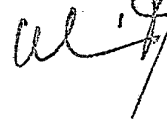
EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE LIMPEZA LÍQUIDA, ESPESSADA, ESTÁVEL, CONTENDO AGENTE BRANQUEADOR"

INVENTORES: Rodney Mahlon Wise

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção da União de Paris de 20 de Março de 1883.

1989/10/04; US; Nº 417.123

-3. OUT. 1990

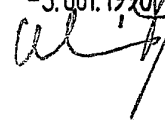


-R E S U M O-

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE LIMPEZA LÍQUIDA, ESPESSADA, ESTÁVEL, CONTENDO AGENTE BRANQUEADOR.

Descreve-se um processo para a preparação de composições de limpeza líquidas que possuem uma melhor estabilidade física na presença de agente branqueador, compreendendo um ingrediente constituído por um agente branqueador contendo cloro, polímero de policarboxilato reticulado, um agente de estabilização da reologia e um agente tamponante para manter o pH da composição num valor maior do que cerca de 10. As composições detergentes, para máquinas de lavar loiça automáticas, líquidas, do presente invento preferidas, contêm o agente encorpante e o agente tensio-activo opcional e os metalatos e possuem um comportamento de corte de diluição.

-3. OUT. 1990/



1 A presente invenção refere-se a composições lí-
quidas para limpeza que incorporam um ingrediente branquea-
dor contendo cloro, polímeros de policarboxilato reticula-
dos, um agente de estabilização da reologia e um agente tam-
5 pã, que possuem estabilidade física melhorada na presença
do agente branqueador. Uma aplicação particular refere-se a
uma composição detergente líquida para máquinas de lavar
loija automáticas contendo adicionalmente agente encorpante
e opcionalmente agente tensio-activo e metalato e que pos-
10 sui um bom comportamento de aumento de fluidez de corte, is-
to é, elevada viscosidade a pequenas taxas de corte e meno-
res viscosidades a elevadas taxas de corte.

Enquadramento Geral da Invenção

15 Composições de limpeza aquosas espessadas são
conhecidas, que foram referidas nas patentes de Invenção
Norte-Americanas Números 3 843 548; 3 558 496; 3 684 722;
4 005 027 e 4 116 851.

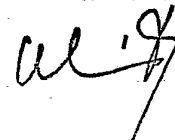
20 A utilização de agentes branqueadores na lava-
gem de loiça doméstica é conhecida, tendo sido referida nas
patentes de Invenção Norte-Americanas Números 3 928 065;
3 708 429; 3 058 917 e 3 671 440.

25 A utilização de polímeros de policarboxilato em
composições de limpeza é conhecida, como se descreve nas pa-
tentes de invenção Norte-Americanas Números 3 060 124;
3 671 440; 4 392 977; 4 147 650 e 4 836 948, na Patente de
Invenção Britânica Número 1527706; e no pedido de Patente
de Invenção Britânica Número 2203163A.

30 A utilização de ácido benzóico ou dum seu sal
ou de um seu derivado nas composições de limpeza é conheci-
da, como se descreve nas Patentes de Invenção Norte-America-
nas Números 4 810 409; 4 810 413; 4 576 728; 3 932 316 e
4 333 862.

35

-3. OUT. 1990

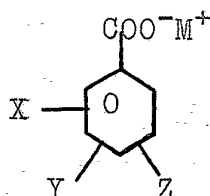


No entanto, nenhuma das patentes acima mencionadas se refere às composições de acordo com o presente pedido de patente que contém um polímero de policarboxilato reticulado, um ingrediente branqueador contendo cloro, um agente estabilizador da reologia e um agente tampão.

Sumário da Invenção

As composições de acordo com a presente invenção são composições de limpeza líquidas, que compreendem, em peso:

- a) um ingrediente branqueador contendo cloro que fornece entre cerca de 0,2 e cerca de 2,5% de cloro disponível;
- b) entre cerca de 0,1 e cerca de 10% de um polímero de policarboxilato reticulado que actua como agente espessante;
- c) entre cerca de 0,05 e cerca de 5% de um agente de estabilização da reologia que tem a fórmula



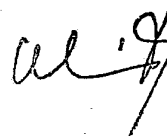
na qual

cada um dos símbolos X, Y, e Z é -H, -COO⁻M⁺, -Cl, -Br, -SO₃⁻M⁺, -NO₂, -OCH₃ ou um radical alquilo em C₁ a C₄ e M é H ou um metal alcalino; ou as suas misturas; e

- d) quantidade suficiente de agente tampão alcalino para proporcionar à mencionada composição um pH maior do que cerca de 10.

Uma forma de realização particularmente preferida da presente invenção é uma composição detergente líquida para

-3. OUT. 1990



- 1 máquinas de lavar loiça automáticas, que compreende ainda:
- a) entre 0 e cerca de 5% de um agente tensio-activo detergente;
- 5 b) entre cerca de 5 e cerca de 50% de um material encorpante de detergência;
- c) entre 0 e cerca de 1% de um sal de metal alcalino de um anião metálico anfotérico.

10

Descrição Pormenorizada da Invenção

As composições de acordo com a presente invenção compreendem quatro ingredientes essenciais: um ingrediente branqueador contendo cloro, um agente espessante constituído por um polímero de policarboxilato reticulado, um agente de estabilização da reologia e um agente de tamponização da alcalinidade.

15

Ingrediente Branqueador Contendo Cloro

20

As presentes composições incluem um ingrediente branqueador que origina um ião hipoclorito em solução aquosa.

25

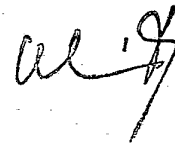
O ião hipoclorito é quimicamente representado pela fórmula OCl^- . O ião hipoclorito é um agente oxidante forte e os materiais que libertam esta espécie são considerados como agentes de branqueamento poderosos.

30

A força de uma solução aquosa contendo ião hipoclorito mede-se em termos de cloro disponível. Este valor representa o poder oxidante da solução medida pela capacidade da solução libertar iodo e uma solução acidulada de iodo. Um ião hipoclorito tem o poder oxidante de dois átomos de cloro, isto é, de uma molécula de cloro gasoso.

35

Aos níveis de pH inferiores, as soluções aquosas formadas dissolvendo compostos que originam hipoclorito contêm cloro activo, parcialmente sob a forma de agrupamen-



1 tos de ácido hipocloroso e parcialmente sob a forma de iões
hipoclorito. A níveis de pH maiores do que cerca de 10, is-
to é, a níveis de pH das presentes composições, essencial-
mente todo (mais do que 99%) do cloro activo considera-se
5 como estando sob a forma de ião hipoclorito.

Os agentes de branqueamento que originam iões
hipoclorito em solução aquosa incluem hipocloritos de meta-
is alcalinos e de metais alcalino-terrosos, produtos de adi-
ção de hipocloritos, cloraminas, cloriminas, cloramidas e
10 clorimidás.

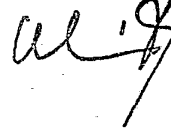
Exemplos específicos de compostos deste tipo
incluem hipoclorito de sódio, hipoclorito de potássio, hi-
poclorito de cálcio monobásico, hipoclorito de magnésio di-
básico, fosfato trissódico clorado dodeca-hidratado, diclo-
15 ro-isocianurato de potássio, dicloro-isocianurato de sódio
di-hidratado, ácido tricloro-cianúrico, 1,3-dicloro-5, 5-di-
metil-hidantoína, N-cloro-sulfamida, cloramina T, diclora-
mina T, cloramina B e dicloramina B. Um agente branqueador
preferido para utilização nas composições de acordo com a
20 presente invenção é hipoclorito de sódio, hipoclorito de po-
tássio ou uma sua mistura.

A maior parte dos agentes de branqueamento que
originam hipoclorito acima referidos estão disponíveis sob
a forma sólida ou concentrada e são dissolvidos em água du-
25 rante a preparação das composições de acordo com a presente
invenção. Alguns dos materiais acima referidos estão dispo-
níveis no comércio sob a forma de soluções aquosas.

Os agentes de branqueamento acima descritos
são dissolvidos no componente líquido aquoso de acordo com
30 a presente invenção. Os agentes de branqueamento podem for-
necer cerca de 0,2 até cerca de 2,5% em peso de cloro dispo-
nível, preferivelmente, desde cerca de 0,5 até cerca de 1,5%
em peso de cloro disponível em relação à composição total.
Agentes Espessantes Poliméricos

35 O agente espessante nas composições de acordo

-3. OUT. 1990



1 com a presente invenção é um agente espessante à base de um
polímero de policarboxilato reticulado. Este polímero tem,
preferivelmente, um peso molecular compreendido entre cerca
de 500.000 e cerca de 5.000.000, mais preferivelmente, entre
5 cerca de 750.000 e cerca de 4.000.000.

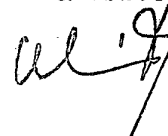
O polímero de policarboxilato é preferivelmente
um polímero de carbóxi-vinilo. Estes compostos são cescritos
na Patente de Invenção Norte-Americana Número 2 798 053,
concedida em 2 de Julho de 1957 a Brown, cuja memória des-
10 critiva é incorporada na presente como referência. Os méto-
dos para a preparação de polímeros de carbóxi-vinilo são
também referidos por Brown.

Um polímero de carbóxi-vinilo é um interpolíme-
ro de uma mistura monomérica compreendendo um ácido carboxí-
15 lico monomérico olefinicamente não saturado e entre cerca
de 0,1 e cerca de 10% em peso em relação ao peso dos monome-
ros totais de um poliéter de um álcool polifuncional, ál-
cool polifuncional esse que contém pelo menos quatro átomos
de carbono a que estão ligados pelo menos três grupos hidro-
20 xilo, contendo o poliéter mais do que um grupo alcenilo por
molécula. Podem encontrar-se presentes na mistura monoméri-
ca, outros materiais monoméricos mono-olefínicos, caso as-
sim se pretenda, mesmo em proporção predominante. Os polí-
meros de carbóxi-vinilo são substancialmente insolúveis em
25 hidrocarbonetos orgânicos líquidos voláteis e são dimensio-
nalmente estáveis por exposição ao ar.

Os álcoois polifuncionais preferidos utiliza-
dos para produzir polímeros de carbóxi-vinilo incluem poli-
óis escolhidos da classe que consiste em oligo-sacáridos,
30 seus derivados reduzidos em que o grupo carbonilo é trans-
formado num grupo álcool e penta-eritritol; os mais preferi-
dos são a sacarose ou o penta-eritritol.

Prefer-se que os grupos hidroxilo de poliol
modificado sejam eterificados com grupos alilo, tendo o po-
35 liol pelo menos dois grupos de éter alílico por molécula de

-3. OUT. 1990



1 poliol. Quando o poliol é a sacarose, prefere-se que esta
tenha pelo menos cerca de cinco grupos de éter alílico por
molécula de sacarose. Prefere-se que o poliéter do poliol
contitua desde cerca de 0,1 até cerca de 4% dos monómeros
5 totais, mais preferivelmente desde cerca de 0,2 até cerca
de 2,5%.

Os ácidos carboxílicos monoméricos olefinica-
mente não saturados preferidos para a utilização na produ-
ção de polímeros de carbóxi-vinilo utilizados na presente in-
venção incluem ácidos carboxílicos alifáticos inferiores al-
fa-beta mono-olefinicamente não saturados, monoméricos, po-
limerizáveis; os mais preferidos são ácidos acrílicos mono-
méricos mono-olefínicos de fórmula de estrutura



na qual

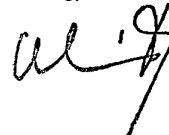
20 R é um substituinte escolhido do grupo que consiste em Hí-
drogênio e grupos alquilo inferiores; o mais preferido é o
ácido acrílico.

Vários polímeros de carbóxi-vinilo estão comer-
cialmente disponíveis na firma B.F. Goodrich Company, New
25 York, N.Y., Estados Unidos da América, sob a marca comer-
cial registrada de Carbopol (R). Estes polímeros são também
conhecidos como carbómeros ou ácidos poliacrílicos.

Os polímeros carbóxi-vinílicos úteis nas for-
mulações de acordo com a presente invenção incluem Carbopol
30 910 que tem um peso molecular de cerca de 750.000, Carbopol
941, que tem um peso molecular de cerca de 1.250.000 e Car-
bopol 934 e 940 que têm pesos moleculares de 3.000.000 e
4.000.000 respectivamente.

Os polímeros de policarboxilato preferidos de
35 acordo com a presente invenção são ácidos poliacrílicos dis

-3. OUT. 1990



1 persáveis em água não lineares reticulados com um polialce-
nil-poliéter e tendo um peso molecular compreendido entre
cerca de 750.000 e cerca de 4.000.000.

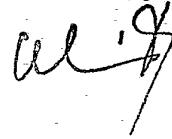
Exemplos muito especialmente preferidos destes
5 polímeros de policarboxilato para utilização nas composições
de acordo com a presente invenção são Sokalan PHC-25^(R), um
ácido poliacrílico disponível na firma BASF Corporation,
Polygel DK disponível na firma 3-V Chemical Corporation e
Carbopol 600, uma série de resinas, disponíveis na firma B.
10 F. Goodrich, especialmente, Carbopol 614, 616 e 617. Supõe-
-se que estes sejam mais fortemente reticulados que os po-
límeros da série 900 de Carbopol e têm pesos moleculares
compreendidos entre cerca de 1.000.000 e 4.000.000 . Também
se podem utilizar na presente invenção misturas de políme-
15 ros de policarboxilato como se refere na presente memória
descritiva.

O agente espessante polimérico de policarboxi-
lato é preferivelmente utilizado sem essencialmente quais-
quer agentes espessantes de argila visto que a presença de
20 argila tem geralmente como resultado um produto menos dese-
jável que possui instabilidade de fases. Por outras pala-
vras, o polímero de policarboxilato é preferivelmente uti-
lizado em vez de argila como agente espessante nas composi-
ções da presente invenção.

O agente espessante de polímero de policarboxi-
25 lato nas composições de acordo com a presente invenção en-
contra-se presente a um nível compreendido entre cerca de
0,1 e cerca de 10%, preferivelmente entre cerca de 0,25% e
cerca de 5%, mais preferivelmente ainda, entre cerca de 0,5
30 e cerca de 2% .

Na composição detergente líquida preferida pa-
ra as máquinas de lavar loiça automáticas, o agente espes-
sante de polímero de policarboxilato proporciona uma visco-
sidade aparente a elevada taxa de corte maior do que cerca
35 de 500 centipoise e um valor de cedência aparente desde cer

-3. OUT. 1990



1 ca de 40 até cerca de 800 e, mais preferivelmente, entre cer-
ca de 60 até cerca de 600 dine/cm² da composição.

5 O valor da cedência é uma indicação da resis-
tência ao corte ao qual se ultrapassa a resistência de gel
e se inicia o escoamento. Mede-se com um viscosímetro de
Brookfield, modelo RVT, com haste B e barra T, a cerca de
25° C (77° F), utilizando um drive Helipath durante as lei-
turas associadas. O sistema é regulado a 0,5 rotação por mi-
10 nuto e faz-se uma leitura do binário para a composição a
ser ensaiada depois de trinta segundos ou depois de o siste-
ma estar estável. O sistema é interrompido e as rotações
por minuto são reguladas para 1,0 rotação por minuto. Faz-
-se uma leitura do binário para a mesma composição depois
de trinta segundos ou depois de o sistema ter estabilizado.

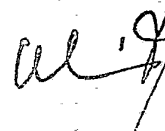
15 Calculam-se as viscosidades aparentes a partir
das leituras do binário usando factores fornecidos com um
viscosímetro de Brookfield. Um valor de cedência aparente
ou de Brookfield é então calculado como valor de cedência
de Brookfield = (viscosidade aparente a 0,5 rotação por mi-
20 nuto - viscosidade aparente a 1 rotação por minuto)/100. Es-
te é o processo vulgar de cálculo, publicado na literatura
sobre Carbopol^(R) da firma B.F. Goodrich Company e em refe-
rências publicadas.

25 Nos casos da maior parte das formulações refe-
ridas na presente memória descritiva, este valor de cedên-
cia aparente é aproximadamente quatro vezes maior do que os
valores da cedência calculados a partir das medições da ta-
xa de corte e da tensão em equipamento reológico mais rigo-
roso.

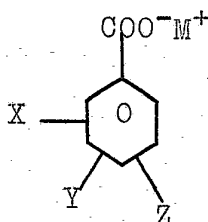
30 As viscosidades aparentes com elevada taxa de
corte são determinadas com um viscosímetro de Brookfield
RVT, com haste número 6, a 100 rotações por minuto, lendo o
binário a 30 segundos.

Agente de Estabilização da Reologia

35 Os agentes de estabilização da reologia úteis



1 de acordo com a presente invenção têm a fórmula



na qual

10 cada um dos símbolos X, Y e Z é -H, -COO⁻M⁺, -Cl, -Br, -SO₃⁻M⁺, -NO₂, OCH₃ ou um radical alquilo em C₁ a C₄ e M é H ou um metal alcalino.

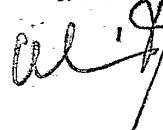
Exemplos destes compostos incluem ácido piromelítico, isto é, em que X, Y e Z são -COO⁻H⁺; ácido hemimelítico e ácido trimelítico, isto é em que X e Y são -COO⁻H⁺ e Z é -H.

15 Os agentes de estabilização da reologia preferidos de acordo com a presente invenção são ácido sulfo-ftálico, isto é, em que X é -SO₃⁻H⁺, Y é -COO⁻H⁺ e Z é -H; outros ácidos ftálicos mono-substituídos e ácidos benzóicos di-substituídos; e ácidos alquil-, cloro-, bromo-, sulfo-, 20 nitro- e carbóxi-benzóicos, isto é, em que Y e Z são -H e X é um radical alquilo em C₂-C₄, -Cl, -Br, -SO₃⁻H⁺, -NO₂ e -OCH₃, respectivamente.

25 Os exemplos muito especialmente preferidos de agentes de estabilização da reologia úteis de acordo com a presente invenção são ácido benzóico, isto é, composto em que X, Y e Z são -H; ácido ftálico, isto é, em que X é -COO⁻H⁺ e Y e Z são -H; e ácido toluica em que X é -CH₃ e Y e Z são -H; e as suas misturas.

30 Todos os agentes de estabilização da reologia descritos acima são a forma acídica da espécie, isto é, M é H. Pretende-se que a presente invenção também cubra os sais derivados destas espécies, isto é, M é um metal alcalino, preferivelmente, sódio ou potássio. De facto, como o pH das composições de acordo com a presente invenção está no domínio 35 alcalino, os agentes de estabilização da reologia exist-

-3. OUT. 1990



1 tem principalmente sob a forma de sal ionizado nas composi-
ções aquosas a que se refere a presente memória descritiva.
Também se pretende que os derivados anidros de certas espé-
cies acima descritas sejam incluídos na presente invenção,
5 por exemplo, dianidrido piromelítico, anidrido ftálico, ani-
drido sulfo-ftálico, etc.

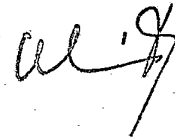
Também podem ser utilizados na presente inven-
ção misturas dos agentes de estabilização da reologia como
se refere na presente memória descritiva.

10 Este componente encontra-se presente numa quan-
tidade compreendida entre cerca de 0,05 e cerca de 2%, pre-
ferivelmente, entre cerca de 0,1 e cerca de 1,5%, e mais
preferivelmente ainda entre cerca de 0,2 e cerca de 1% em
peso da composição.

15 Os polímeros reticulados, especialmente os de
elevado peso molecular tal como são usados na composição que
contém um agente de branqueamento presente são vulneráveis
à degradação iniciada pelo agente branqueador e isso tem co-
mo resultado uma perda da reologia que pode ser inaceitável
20 para algumas aplicações. Uma certa pequena percentagem do
ingrediente branqueador contendo cloro encontra-se presente
em solução sob a forma de um radical livre, isto é, um fra-
gmento molecular que têm um ou mais electrões ímpares. Es-
tes radicais, embora com um tempo de vida curto, são muito
25 reactivos e podem iniciar a degradação de certas outras es-
pécies em solução incluindo os polímeros de policarboxilato
reticulados por um mecanismo de propagação. Os polímeros de
acordo com a presente invenção são susceptíveis de sofrer
esta degradação por causa dos presumidos sítios oxidáveis
30 presente na estrutura depois da reticulação.

Uma pequena adição do agente de estabilização
da reologia aumenta a estabilidade física, isto é, a estabi-
lidade reológica da composição de acordo, com a presente in-
venção quando adicionada, sem se pretender ficar ligado a
35 qualquer teoria, supõe-se que o agente de estabilização da

-3. OUT. 1990



1 reologia funcione como agente inibidor de radicais livres,
mantendo a espécie muito reactiva ligada à composição e evi-
tando que ataque a estrutura dos polímeros de policarboxila-
to susceptível de degradação.

5 Surpreendentemente, no entanto, outros agentes
inibidores e eliminadores de radicais livres são ineficazes
relativamente ao agente de estabilização da reologia usado
na presente invenção porque reagem com o agente branqueador
contendo cloro ou são incapazes de impedir a interacção en-
10 tre o ingrediente branqueador e o agente espessante polimé-
rico.

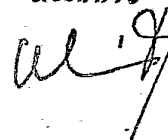
Um dos agentes estabilizantes da reologia pre-
feridos neste caso é o ácido benzóico. Os benzoatos foram
caracterizados na técnica como eliminadores fracos de radi-
15 cais e quase ineficazes em meio alcalino. No entanto, os
ácidos ftálicos e tolúico, que não foram caracterizados co-
mo agentes eliminadores de radicais, funcionam efectivamen-
te como agentes de estabilização da reologia.

20 Agente Tampão

Nas presentes composições, é geralmente desejá-
vel incluir também um ou mais agentes tampões capazes de
manter o pH das composições dentro da gama alcalina, deter-
25 minado como o pH da composição não diluída ("tal como se en-
contra") com um medidor de pH. É nesta zona de pH que se
realiza o comportamento óptimo e a estabilidade óptima do
agente branqueador e é também dentro desta gama de pH que
se consegue a estabilidade química e física óptima da compo-
30 sição.

Se se mantiver o pH da composição igual a um
valor superior a cerca de 10, preferivelmente superior a
cerca de 11,5 minimiza-se a decomposição química indesejá-
vel dos agentes de branqueamento que contêm cloro activo,
35 originando hipoclorito. A conservação deste intervalo parti

-3.OUL.1990



1 cular de pH também minimiza a interação química entre o
agente branqueador de hipoclorito forte e os compostos ten-
sio-activos existentes nas presentes composições. Finalmen-
te, como se referiu, elevados valores de pH como os que são
5 mantidos por um agente tampão opcional servem para melhorar
as propriedades de remoção de sujidade e de manchas durante
a utilização das presentes composições.

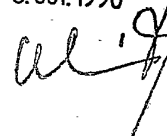
Qualquer material ou mistura de materiais com-
patíveis que tenham efeito de conservar o pH da composição
10 dentro do intervalo de pH alcalino e, preferivelmente den-
tro do intervalo de 10 a cerca de 13, podem ser utilizados
como agente tampão na presente invenção.

Esses materiais podem incluir, por exemplo, vá-
rios sais inorgânicos solúveis em água, tais como carbonatos
15 bicarbonatos, sesquicarbonatos, silicatos, pirofosfatos,
fosfatos, tetraboratos e suas misturas.

Exemplos de materiais que podem ser utilizados
quer sózinhos quer em combinação como agentes tampões no
processo de acordo com a presente invenção incluem carbona-
20 to de sódio, bicarbonato de sódio, carbonato de potássio,
sesquicarbonato de sódio, silicato de sódio, silicato de po-
tássio, pirofosfato de sódio, pirofosfato de tetrapotássio,
fosfato de tripotássio, fosfato de trisódio, tetraborato de
sódio anidro, tetraborato de sódio penta-hidratado, hidróxi-
25 do de potássio, hidróxido de sódio e tetraborato de sódio
deca-hidratado.

Pode usar-se uma combinação destes agentes tam-
pões que incluem tanto os sais de sódio como de potássio.
Esta pode incluir misturas de pirofosfato de tetrapotássio
30 e fosfato de trissódio, numa proporção em peso de pirofos-
fato/fosfato igual a cerca de 3 : 1, misturas de pirofosfa-
to de tetrapotássio e fosfato de tripotássio numa proporção
de pirofosfato/fosfato igual a cerca de 3 : 1, em peso, e
misturas de carbonato de carbonato de sódio anidro e silica-
35 to de sódio numa proporção em peso de carbonato/silicato

-3. OUT. 1990



1 compreendida entre cerca de 1 : 3 e cerca de 3 : 1, preferi-
velmente entre cerca de 1 : 2 e cerca de 2 : 1.

Se se encontrarem presentes, os agentes tampões
acima descritos são dissolvidos ou suspensos no componente
5 líquido aquoso. Os agentes tampões podem geralmente compre-
ender desde 1 até cerca de 25% em peso, preferivelmente en-
tre cerca de 2,5 e cerca de 20% em peso da composição total.

Agentes Tensio-Activos Detergentes

10

As composições de acordo com a presente inven-
ção podem conter entre 0 e cerca de 5%, preferivelmente, en-
tre cerca de 0,1 e cerca de 2,5% de um agente tensio-activo
detergente estável em presença de agentes de branqueamento.

15

Os agentes tensio-activos detergentes deseja-
veis incluem, em geral, agentes tensio-activos detergentes
não iónicos, agentes tensio-activos detergentes aniónicos,
agentes tensio-activos detergentes anfotéricos e híbridos e
as suas misturas.

20

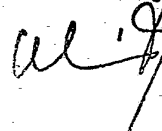
Os exemplos de agentes tensio-activos não ióni-
cos incluem:

1) O produto da condensação de 1 mole de um álcool ou de
ácido gordo saturado ou não saturado de cadeia linear
ou ramificada, contendo entre cerca de dez e cerca de vinte
25 átomos de carbono, com cerca de 4 até cerca de 50 moles de
óxido de etileno.

30

Exemplos específicos destes compostos incluem em pro-
duto da condensação de uma mole de ácidos gordos de
coco ou de ácidos gordos de sebo com 10 moles de óxi-
do de etileno; o produto da condensação de uma mole
de ácido oleico com 9 moles de óxido de etileno; o pro-
duto da condensação de uma mole de ácido esteárico
com 25 moles de óxido de etileno; o produto da conden-
35 sação de uma mole de álcoois gordos de sebo com cerca

-3. OUT. 1990



- 1 de 9 moles de óxido de etileno; o produto da condensação de
uma mole de álcool oleílico com 10 moles de óxido de etile-
no; o produto da condensação de uma mole de álcool em C_{19} e
8 moles de óxido de etileno; e o produto da condensação de
5 uma mole de álcool em C_{18} e 9 moles de óxido de etileno.

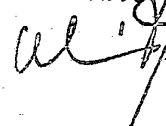
O produto de condensação de um álcool gordo
contendo dezassete a dezanove átomos de carbono, com cerca
de 6 a cerca de 15 moles, preferivelmente 7 a 12 e, mais pre-
ferivelmente, com 9 moles de óxido de etileno proporciona o
10 comportamento superior de manchamento e de formação de pelí-
cula. Mais particularmente, é desejável que o álcool gordo
contenha dezóito átomos de carbono e seja condensado com en-
tre cerca de 7,5 e cerca de 12, preferivelmente, cerca de 9
moles de óxido de etileno.

15 Estes vários etoxilatos em C_{17} - C_{19} específi-
cos originam um comportamento extremamente bom mesmo a meno-
res níveis (por exemplo, a 2,5% - 3%) e a maiores níveis
(menos do que 5%) são suficientemente pouco formadores de
espuma, especialmente quando tapados com um agrupamento de
20 ácido ou de álcool de baixo peso molecular (C_1 - C_5), de modo
a minimizar ou a eliminar a necessidade de utilização de um
agente que suprime a formação de espuma. Em geral, os agen-
tes que suprimem as espumas tendem a actuar como carga na
composição e a prejudicar as características de manchamento
25 e de formação de película a longo prazo.

2) Polietileno-glicóis ou polipropileno-glicóis que têm
pesos moleculares compreendidos entre cerca de 1.400
e cerca de 30.000, por exemplo, 20.000, 9.500, 6.000,
4.500, 3.400 e 1.450. Todos estes materiais são só-
30 lidos semelhantes à cera que fundem entre 43 e 93°C
(110 e 200°F).

3) Os produtos de condensação de uma mole de alquil-fe-
nol em que a cadeia de alquilo contém entre cerca de
oito e cerca de dezóito átomos de carbono com cerca
35 de 4 a cerca de 50 moles de óxido de etileno. Os exem

-3. OUT. 1990

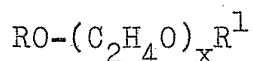


1 plos específicos destes agentes tensio-ativos não iô-
nicos são os produtos de condensação de uma mole de de
cil-fenol com 40 moles de óxido de etileno; o produto
de condensação de uma mole de dodecil-fenil com 35 mo-
5 les de óxido de etileno; o produto de condensação de
uma mole de tetradecil-fenol com 25 moles de óxido de
etileno; o produto de condensação de uma mole de hecta
decil-fenol com 30 moles de óxido de etileno; etc.

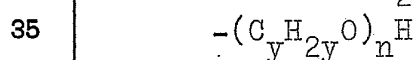
4) Condensados de polioxipropileno e de polioxi-etileno
10 tendo a fórmula $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$ ou
 $\text{HO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y\text{H}$, em que y total é igual a
pelo menos 15 e o total de grupos $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$ é igual a
20% a 90% do peso total do composto e o peso molecular
15 está compreendido entre cerca de 2.000 e cerca de
10.000, preferivelmente, entre cerca de 3.000 e cerca
de 6.000. Estes materiais são, por exemplo, os Pluro-
nics, que são bem conhecidos na técnica.

5) Os compostos indicados em (1) ou (4), que são tapados
20 com óxido de propileno, óxido de butileno e/ou álcoois
de cadeia curta e/ou ácidos gordos de cadeia curta,
por exemplo, os que contêm entre um e cerca de cinco
átomos de carbono, e as suas misturas.

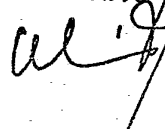
Os agentes tensio-ativos úteis nas composições
25 detergentes são aqueles que têm a fórmula



na qual R é um grupo alquilo ou alquilenos contendo dezas-
30 te a dezanove átomos de carbono, x é um número compreendido
entre cerca de 6 e cerca de 15, preferivelmente entre cerca
de 7 e cerca de 12 e R^1 é escolhido do grupo que preferi-
velmente consiste em hidrogénio, grupos alquilo em $\text{C}_1\text{-C}_5$,
grupos acilo em $\text{C}_2\text{-C}_5$ e grupos que têm a fórmula



-3. OUT. 1990



1 em que y é 3 ou 4 e n é um número compreendido entre 1 e
cerca de 4.

Os agentes tensão-ativos particularmente apro-
priados são os compostos que originam pouca espuma da alí-
5 nea (4), os outros compostos da alínea (5) e os
materiais em C₁₇-C₁₉ da alínea (1) que têm uma distribuição
apertada de etoxi.

Além dos agentes tensio-ativos acima mencio-
nados, podem encontrar-se outros agentes tensio-ativos apro-
10 priados para as composições detergentes nas memórias descri-
tivas das patentes de Invenção Norte-Americanas Números
3 544 473, 3 630 923, 3 888 781 e 4 001 132, todas as
quais se incorporam na presente memória descritiva como re-
ferência.

15 Alguns dos agentes tensio-ativos acima mencio-
nados são estáveis em presença dos agentes de branqueamento
mas alguns não o são. Quando a composição contém um agente
branqueador de hipoclorito, é preferível que o agente tensio-
ativo detergente seja estável em presença do agente bran-
20 queador. Esses agentes tensio-ativos desejavelmente
não contêm funções tais como insaturações e alguns grupos
aromáticos, amida, aldeído, metil-ceto ou hidroxilo, que
são susceptíveis de sofrerem oxidação pelo hipoclorito.

Os agentes tensio-ativos aniônicos estáveis
25 em presença de agentes de branqueamento que são especialmen-
te resistentes a oxidação por hipoclorito estão incluídos
em dois grupos principais. Uma dessas classes de agentes
tensio-ativos aniônicos estáveis em presença de agentes
branqueadores são os sulfatos e/ou sulfonatos de alquilo so-
30 lúveis em água que contêm cerca de oito a dezóito átomos de
carbono no grupo alquilo.

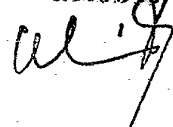
Os sulfatos de alquilo são sais solúveis em á-
gua derivados de álcoois gordos sulfatados. Eles são produ-
zidos a partir de álcoois gordos naturais ou sintéticos que
35 contêm desde cerca de oito até dezóito átomos de carbono.

-3. OUT. 1990

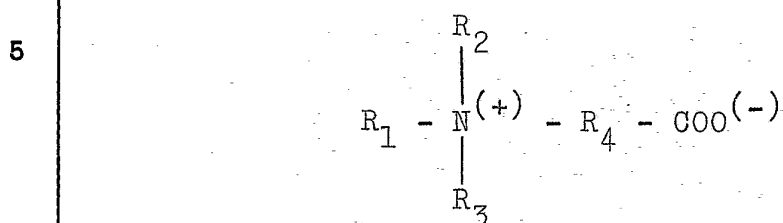


- 1 Os álcoois gordos naturais incluem os álcoois produzidos por redução dos dos glicéridos das gorduras e óleos de ocorrência natural. Os álcoois gordos podem ser produzidos sinteticamente, por exemplo, pelo processo oxo. Os exemplos de
- 5 álcoois apropriados que podem ser empregados na fabricação de sulfatos de alquilo incluem os decílico, laurílico, miristílico, palmitílico e estearílico e as misturas de álcoois gordos obtidas por redução dos glicéridos de sebo e de óleo de coco.
- 10 Os exemplos específicos de sais de sulfato de alquilo que podem ser empregados nas composições detergentes de acordo com a presente invenção incluem sal de sódio de lauril-alquil-sulfato, sal de sódio de estearil-alquil-sulfato, sal de sódio de palmitil-alquil-sulfato, sal de sódio de decil-sulfato, sal de sódio de miristil-alquil-sulfato, sal de potássio de lauril-alquil-sulfato, sal de potássio de estearil-alquil-sulfato, sal de potássio de decil-sulfato, sal de potássio de palmitil-alquil-sulfato, sal de potássio de miristil-alquil-sulfato, sal de sódio de dodecil-sulfato, sal de potássio de dodecil-sulfato, sal de potássio de alquilo de sebo-sulfato, sal de sódio de alquilo de sebo-sulfato, sal de sódio de alquilo de coco-sulfato, sal de magnésio de alquilo de coco-sulfato, sal de cálcio de alquilo de coco-sulfato, sal de potássio de alquilo de coco-sulfato e misturas destes agentes tensio-ativos. Os
- 20 sulfatos de alquilo muito especialmente preferidos são os sais de sódio de alquilo de coco-sulfato, sais de potássio de alquilo de coco-sulfato, sal de potássio de lauril-alquil-sulfato e sal de sódio de lauril-alquil-sulfato.
- 25 Um agente tensio-activo aniónico sulfonato preferido é o sal de metal alcalino de alceno-sulfonatos secundários, um exemplo dos quais é o Hostapur SAS da firma Hoechst Celanese.
- 30 Uma segunda classe de materiais tensio-ativos estáveis na presença de agentes de branqueamento que são utilizados
- 35

-3.DUI.1990



1 lizáveis de acordo com a presente invenção são os agentes
tensio-activos de betaina solúveis em água. Estes materiais
têm a fórmula geral



10 na qual

R_1 é um grupo alquilo que contém desde cerca de oito a de-
zoito átomos de carbono;

R_2 e R_3 são, cada um, grupos alquilo inferiores que contém
entre cerca de um até quatro átomos de carbono; e

15 R_4 é um grupo alquilenos escolhido do conjunto que consiste
em metileno, propileno, butileno e pentileno.

(As betainas de propionato decompõem-se em solução aquosa e,
portanto, não estão incluídas nas presentes composições).

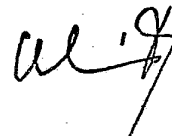
Os exemplos de compostos de betaina apropria-

20 dos deste tipo incluem acetato de dodecil-dimetilamónio,
acetato de tetradecil-dimetilamónio, acetato de hexadecil-
dimetilamónio, acetato de alquil-dimetilamónio, em que o
grupo alquilo tem em média cerca de 14,8 átomos de carbono
de comprimento, butanoato de dodecil-dimetilamónio, buta-
25 noato de tetradecil-dimetilamónio, butanoato de hexadecil-
dimetilamónio, hexanoato de dodecil-dimetilamónio, hexanoa-
to de hexadecil-dimetilamónio, pentanoato de tetradecil-di-
metilamónio e pentanoato de tetradecil-dipropilamónio. Os
agentes tensio-activos de betaina especialmente preferidos
30 incluem acetato de dodecil-dimetilamónio, hexanoato de dode-
cil-dimetilamónio, acetato de hexadecil-dimetilamónio e he-
xanoato de hexadecil-dimetilamónio.

Os agentes tensio-activos não iónicos úteis de
acordo com a presente invenção incluem os agentes tensio-

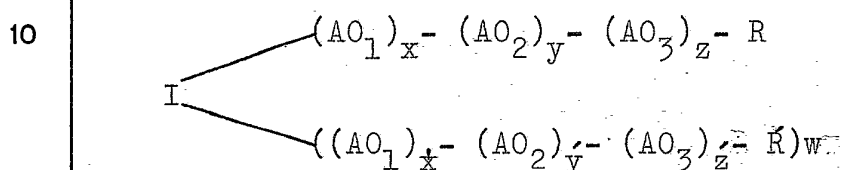
35 -activos não iónicos etoxilados e/ou propoxilados tais como

-3. OUT. 1990



1 os que são disponíveis na firma BASF Corporation de Nova Jér
sia, Estados Unidos da América. Os exemplos desses compos-
tos são os copolímeros de bloco de polioxietileno e polióxi
do de propileno vendidos sob as designações comerciais de
5 Pluronic^(R) e Tetronic^(R), disponíveis na firma BASF Corp.

Os membros preferidos desta classe de compos-
tos são os agentes tensio-ativos copoliméricos de óxido de
oxialquileno tapados com a seguinte fórmula de estrutura



na qual

15 I é o resíduo de um composto de mono-hidroxilo, di-hidroxilo ou poli-hidroxilo;

AO₁, AO₂ e AO₃ são grupos oxialquilo e um dos símbolos AO₁ e AO₂ é óxido de propileno com o correspondente valor de x ou y maior do que 0 e o outro dos símbolos AO₁ e AO₂ é

20 óxido de etileno com o correspondente valor de x ou y maior do que 0 e a proporção molar de óxido de propileno para óxi-
do de etileno está compreendido entre cerca de 2 : 1 até cerca de 8:1;

R e R' são hidrogénio, alquilo, arilo, alquil-arilo, aril-
25 -alquilo, carbamato ou óxido de butileno;

w é igual a 0 ou 1; e

z, x', y', e z' são maiores do que 0 ou iguais a 0.

Outros agentes tensio-ativos estáveis a agen-
tes de branqueamento incluem óxidos de amina, óxidos de fos-
30 fina e sulfóxidos. No entanto, estes agentes tensio-ativos originam geralmente muita espuma. Uma descrição dos agentes tensio-ativos estáveis em presença de agentes de branqueamento pode encontrar-se no Pedido de Patente Britânica Publicado número 2 116 199-A; na Patente Norte-Americana Número
35 ro 4 005 027 de Hartman; na Patente Norte-Americana Número

-3. OUT. 1990



1 4 116 851 de Rupe e Col.,; na Patente Norte-Americana Número
3 985 668 de Hartman; na Patente Norte-Amaricana Número 4 2
71 030 de Brierlay e col.,; e na Patente Norte-Americana Nú-
mero 4 116 849 de Leikhim, todas as quais são incorporadas
5 na presente memória descritiva como referência.

Outros agentes tensio-ativos estáveis à acção
de branqueamento desejáveis são os fosfonatos de alquilo,
descritos na Patente de Invenção Norte-Americana Número 4 1
05 573 concedida a Jacobsen em 8 de Agosto de 1978, incorpo-
10 rada na presente memória descritiva como referência.

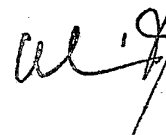
Ainda outros agentes tensio-ativos aniônicos
estáveis na presença de agentes de branqueamento preferidos
incluem os mono-sulfonatos e/ou di-sulfonatos de dialquilo
em C₈-C₁₄-difetil-óxido lineares ou ramificados de metal al-
15 calino, comercialmente disponíveis sob as designações comer-
ciais de Dowfax 2A-1. Estes e outros agentes tensio-ativos
semelhantes são descritos nos Pedidos de Patente Britânica
2 163 447-A, 2 163 448-A e 2 164 350-A, publicados, sendo os
mencionados pedidos incorporados na presente memória descri-
20 tiva como referência.

Agente Encorpante de Detergência

Os agentes encorporantes de detergência são ma-
teriais opcionais que reduzem a concentração do ião cálcio
e/ou magnésio livres numa solução aquosa que contém agente
25 tensio-activo. Nas composições detergentes líquidas para má-
quinas de lavar loiça automáticas preferidas, eles são uti-
lizados a um nível compreendido entre cerca de 5 e cerca de
50%, preferivelmente, entre cerca de 15 e cerca de 40%.

Geralmente, o agente encorpante de detergência
30 utilizado nas composições líquidas detergentes de lavagem
de loiça automática como os da presente invenção é tripoli-
fosfato de sódio empregado numa quantidade desde cerca de
10 até cerca de 40%, preferivelmente, desde cerca de 15 até
cerca de 30%. Geralmente, uma certa percentagem do tripoli-
35 fosfato de sódio está sob a forma de partículas não dissol-

-3. OUT. 1990



1 vidas em suspensão no resto da composição detergente. Um é
ter de fosfato, se se encontrar presente na composição, actua
a de maneira a conservar essas partículas sólidas em suspen
são na solução aquosa.

5 O agente encorpante de detergência pode ser
qualquer dos materiais de formação de detergência conheci-
dos na técnica que incluem fosfato trissódico, pirofosfato
tetrassódico, tripolifosfato de sódio, hexametafosfato de
sódio, pirofosfato de potássio, tripolifosfato de potássio,
10 hexametafosfato de potássio, silicatos de sódio tendo pro-
porções em peso de $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ compreendidas entre cerca de
1 : 1 e 3,6 : 1, carbonato de sódio, hidróxido de sódio, bó-
rax, nitrilo-triacetato de sódio, carbóxi-metilóxi-succina-
to de sódio, carbóxi-metilóxi-malonato de sódio, polifosfo-
15 natos, sais de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular
e polícarboxilatos tais como poli-acrilatos ou polimaleatos
seus copolímeros e misturas.

20 Alguns dos materiais utilizados como agentes
tampão acima descritos servem adicionalmente como agentes
encorpantes de detergência. Prefere-se que o agente tampão
contenha pelo menos um composto capaz de actuar adicional-
mente como agente encorpante.

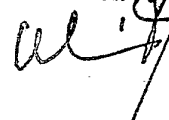
Metalatos Anfotéricos de Metais Alcalinos

25 Um componente opcional da presente invenção é
um sal de metal alcalino de um anião metálico anfotérico,
designado na presente memória descritiva como "metalato".
Este componente pode proporcionar estruturação adicional ao
agente espessante de polímero de polícarboxilato na composi-
30 ção detergente líquida de lavagem de loiça automática.

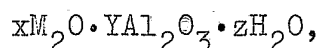
O metalato das composições detergentes líqui-
das de lavagem automática de loiça, está presente a um ní-
vel compreendido entre 0 e cerca de 1%, preferivelmente, en-
tre cerca de 0,01 e cerca de 0,1%.

35 Os metalatos de metais anfotéricos, por exem-

-3. OUT. 1990



- 1 plo, alumínio, zinco, berílio, zircônio, titânio, etc, actu
am de maneira semelhante na presente invenção para propor-
cionar este benefício de estruturação do polímero. Estes me-
5 talatos alternativos pretende-se que sejam cobertos pela
presente invenção. O metalato preferido é o aluminato de po-
tássio ou de sódio, por exemplo,



- 10 em que M é K ou Na.

Um processo para incorporar o metalato na compo-
sição detergente líquida de lavagem automática de loiça pre-
ferida consiste em dissolver ou dispersar coloidalmente um
óxido de metal anfotérico num hidróxido de metal alcalino
15 aquoso numa quantidade igual ou maior do que um equivalente
molar do hidróxido. Alguns metalatos, tais como aluminato
de sódio, são comercialmente disponíveis.

- O metalato pode ser adicionado à composição em
qualquer ponto em que o pH da mistura seja maior do que cer-
20 ca de 10, preferivelmente maior do que cerca de 11,5.

Num método preferido para se incorporar o meta-
lato na composição detergente líquida de lavagem automática
de loiça preferida consiste em misturar o metalato numa so-
lução aquosa de um silicato de metal alcalino e, em segui-
25 da, incorporar o colóide resultante nos outros componentes
da composição detergente líquida de lavagem automática de
loiça. O benefício de estruturação preferido obtém-se quan-
do o metalato é finamente dispersado no silicato de tal ma-
neira que não seja visível na mistura nenhuma turvação ou
30 apenas uma muito ligeira turvação.

As formulações destas composições com um meta-
lato tal como aluminato assegura que os iões de metais ca-
tiónicos, tais como Al^{+3} , não se encontrem presentes para
precipitar o silicato nessas condições de mistura.

- 35 A falta de sólidos em suspensão ou visíveis

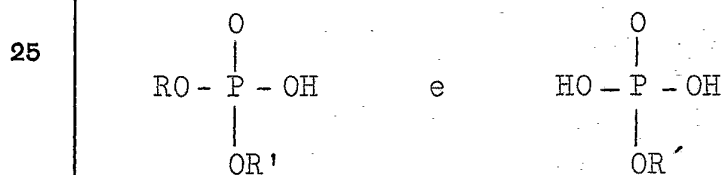
-3. OUT. 1990

1 neste sílico-metalato coloidal, isto é, tamanhos de partí-
 culas menores do que cerca de 1 micron, permite que a com-
 posição acabada seja um gel transparente ou translúcido quan-
 do se utilizam suficientes quantidades de sais de potássio
 5 para garantir a dissolução dos outros componentes, isto é,
 uma proporção molar de iões potássio para iões sódio maior
 do que cerca de 1 : 1, preferivelmente, maior do que cerca
 de 3 : 2.

Adiciona-se desde cerca de 0 até cerca de 15%,
 10 preferivelmente desde cerca de 3 até cerca de 10%, numa ba-
 se de sólidos, do sílico-metalato ao agente de espessamento
 de polímero de poliacrilato para se conseguir a estrutura-
 ção adicional. A proporção molar de metal alumínio para
 SiO₂ na dispersão coloidal preferida formada deve estar com
 15 preendida entre cerca de 0,01 : 1 até cerca de 0,1 : 1, pre-
 ferivelmente desde cerca de 0,02 : 1 até cerca de 0,06 : 1,
 para se conseguirem os melhores benefícios de estruturação.

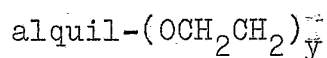
Outros Materiais Opcionais

20 As composições de acordo com a presente inven-
 ção podem compreender opcionalmente certos ésteres de ácido
 fosfórico (éster de fosfato). Os ésteres de fosfato são
 quaisquer materiais de fórmula geral



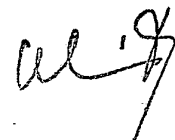
nas quais

30 R e R' são grupos alquilo em C₆-C₂₀ ou grupos alquilo etoxi-
 lado. Preferivelmente, R e R' são grupos de fórmula geral



35 em que o substituinte alquilo é um grupo alquilo em C₁₂-C₁₈

-3.OUI.1990



1 e Y é um número compreendido entre 0 e 4. Mais preferivel-
mente, o substituinte alquilo daquela fórmula é alquilo em
C₁₂-C₁₈ e Y é um número compreendido entre cerca de 2 e
cerca de 4.

5 Estes compostos preparam-se por métodos conhe-
cidos, a partir de pentóxido de fósforo, ácido fosfórico ou
óxi-halogeneto de fósforo e álcoois ou álcoois etoxilados.

É conveniente que a fórmula indicada represen-
te mono-ésteres e di-ésteres e os ésteres de fosfato comer-
10 ciais compreendem geralmente misturas de mono-ésteres com
di-ésteres em conjunto com uma pequena proporção de tri-és-
ter. Os ésteres comerciais típicos estão disponíveis no co-
mércio sob as marcas comerciais de phospholan PDB3 (Diamond
Shamrock), Servoxyl VPAZ (Servo), PCUK-PAE (BASF-Wyandotte),
15 SAPC (Hooker). Os preferidos para utilização de acordo com
a presente invenção são KN34ON e KL34ON (Hoechst) e fosfato
ácido de mono-estearilo (Oxidental Chemical Corp.). O mais
preferido para utilização de acordo com a presente invenção
é Hostophat-TP-2253 (Hoechst).

20 Os ésteres de fosfato úteis de acordo com a
presente memória descritiva proporcionam protecção da prata
e de superfícies de ferramentas revestidas com prata. O com-
ponente de éster de fosfato actua como supressor de espuma
nas composições detergentes contendo agentes tensio-activos
25 aniónicos referidos na presente memória descritiva.

Se se utiliza nas composições de acordo com a
presente invenção, como componente um éster de fosfato, ele
encontra-se geralmente presente numa quantidade desde cerca
de 0,1 a cerca de 5%, preferivelmente desde cerca de 0,15 a
30 cerca de 1,0% em peso da composição.

A requerente descobriu que os sais de metais
de ácidos gordos hidroxilados de cadeia comprida são úteis
nas composições detergentes para máquinas de lavar loiça au-
tomáticas para inibir o escurecimento provocado pela exposi-
35 ção repetida de salvas de prata ou prateadas às composições



1 detergentes das máquinas de lavar automáticas que contêm
agentes branqueadores (patente Norte-Americana Número 4 859
358, concedida a Gabriel e Col.).

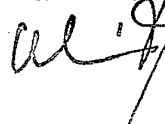
5 Por "ácido gordo com grupo hidróxi de cadeia
comprida", significam-se os ácidos gordos superiores com o
grupo hidróxi alifáticos que têm desde cerca de oito até
cerca de vinte e dois átomos de carbono, preferivelmente,
entre cerca de dez e vinte átomos de carbono e, mais prefe-
rivelmente, entre cerca de doze e dezoito átomos de carbono,
10 incluindo o átomo de carbono do grupo carboxilo do ácido
gordo, por exemplo, ácido hidróxi-esteárico.

Por "sais de metais" dos ácidos gordos de ca-
deia comprida, com o grupo hidróxi, significam-se tanto os
sais de metais monovalentes como polivalentes, particular-
15 mente os sais de sódio, potássio, lítio, alumínio, zinco,
por exemplo, os sais de lítio dos ácidos gordos com um gru-
po hidróxi. São exemplos específicos destes produtos o hi-
dróxi-estearato de potássio ou o hidróxi-estearato de sódio
e, particularmente, o hidróxi-estearato de lítio.

20 Se os sais de metais de ácidos gordos com grupo
hidróxi de cadeia comprida são incorporados nas composições
detergentes de lavagem automática de loiça de acordo com a
presente invenção, este componente constitui geralmente en-
tre cerca de 0,05 e cerca de 0,3% , preferivelmente entre
25 cerca 0,05 e cerca de 0,2% em peso da composição.

As presentes composições podem também adicionar-
se agentes corantes e perfumes convencionais para melhorar
o seu aspecto estético e/ou a sua aceitação pelos consumido-
res. Estes materiais devem, evidentemente, ser os corantes
30 e os perfumes que são especialmente estáveis contra a degra-
dação por elevados valores de pH e/ou por agentes de bran-
queamento que contêm cloro activo fortes.

Se se encontrarem presentes, os outros materiais
opcionais acima referidos não constituem geralmente mais do
35 que cerca de 10% em peso da composição total e são dissolvi



1 dos, suspensos ou emulsionados nas presentes composições.

Na presente memória descritiva, todas as percentagens, partes e proporções são em peso, a não ser que se indique algo de diferente.

5 Os Exemplos seguintes ilustram a presente invenção e facilitam a sua compreensão.

EXEMPLOS

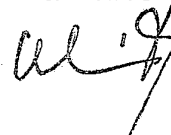
10 Exemplo I

Uma composição detergente líquida para lavagem de pratos automática de acordo com a presente invenção é a seguinte:

15	<u>Ingredientes</u>	<u>Percentagem em Peso</u>
	Tripolifosfato de sódio (STPP)	4,67
	Pirofosfato de tetrapotássio (TKPP)	12,60
	Silicato de sódio, proporção 2,4	3,27
20	Carbonato de potássio (K_2CO_3)	3,91
	Carbonato de sódio (Na_2CO_3)	2,61
	Cloro disponível (adicionado como NaOCl)	0,93
	Hidróxido de potássio (KOH)	0,84
	Fosfato ácido de mono-estearilo (MSAP)	0,03
25	Ácido poliacrílico (Sokolan PHE-25)	1,07
	Al_2O_3 (adicionado como aluminato de sódio)	0,03
	Agente de estabilização da reologia (se for adicionado)	0,47
	KOH puro até pH 12,2 -12,3	0-0,3
30	Perfume, corante, água até perfazer	100.

35 Suspende-se o ácido poliacrílico em água desmineralizada na proporção de 3,4% em peso. Adicionam-se todos os outros ingredientes pela seguinte ordem enquanto se agita com um misturador de pás : água pura adicional disponível

-3. OUT. 1990



1 vel, TKPP sob a forma de solução aquosa a 40%, aluminato de
sódio (nominalmente, 46,8% de Al_2O_3) cerca de 5% em água e
KOH (a 45% em água adicionada antes ou pré-misturada com a
5 dispersão de aluminato coloidal), silicato sob a forma de
solução a 47,3% de sólidos em água, carbonatos de sódio e
de potássio e STPP sob a forma de pós secos (dissolvem-se
essencialmente ao fim de cinco minutos), uma dispersão aquo
sa a 2,6% do agente supressor de espumas MSAP aquecida,
agente de estabilização da reologia.

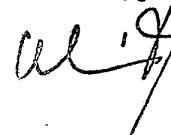
10 Os ácidos ou os anidridos são neutralizados pe
lo excesso de reagente cáustico presente na composição. Du
rante a mistura, adiciona-se calor até ao ponto em que a
temperatura da mistura é superior a $54^{\circ}C$ ($130^{\circ}F$). Mantém-
-se esta temperatura pelo menos durante cinco minutos para
15 ajudar a equilibrar a amostra. Depois de se ter arrefecido
a composição até cerca de $32^{\circ}C$ ($90^{\circ}F$) ou a uma temperatu
ra inferior, adiciona-se o hipoclorito de sódio sob a forma
de solução aquosa com aproximadamente 13% de cloro disponí
vel. Adicionam-se por fim os perfumes e corantes opcionais.

20 A composição é transparente ou translúcida sem quaisquer par
tículas ou turvação visíveis. Adiciona-se a água restante
juntamente com KOH puro suficiente para ajustar o pH da com
posição "tal como está" a 12,2 -12,3 e utiliza-se ainda ma
is KOH puro, se necessário, depois do equilíbrio durante a
25 noite.

Após cerca de um a três dias de equilíbrio, as
amostras da composição acima referida possuem um valor da
cedência aparente de Brookfield compreendido entre cerca de
250 e 450 dine/cm^2 , uma viscosidade aparente a elevada ta
30 xa de corte (100 rotações por minuto, RVT Brookfield nº 6)
compreendida entre cerca de 1.300 e 2.000 cps e uma viscosi
dade aparente a moderada taxa de corte (20 rotações por mi
nuto, RVT Brookfield nº 6) compreendida entre cerca de 4.000
e 7.000 cps.

35 Registam-se as propriedades físicas e colocam-

-3. OUT. 1990



- 1 -se amostras engarrafadas protegidas da acção da luz a 38°C
(100° F) e 49° C (120° F) e às condições ambientes. As vis-
cosidades aparentes medidas com um viscosímetro de Brook-
field determinam-se com um RVT de modelo Brookfield com has
5 te nº 6 a 100 rotações por minuto. Em condições de envelhe-
cimento rápido a 49° C (120° F), obtiveram-se as seguintes
leituras de viscosidade em intervalos de uma semana. O dia
a seguir à fabricação da composição é considerado como o
dia inicial.

10

15

20

25

30

35

-3. OUT. 1990



1

5

10

15

20

25

30

35

% DA VISCOSIDADE INICIAL DEPOIS DE:

VISCOSIDADE
INICIAL
(Centipoise)

AGENTE DE ESTABILIZAÇÃO
DA REOLOGIA

1 2 3 4 6
SEMANA SEMANA SEMANA SEMANA SEMANA

NENHUM

1900

112%

14%

--

ÁCIDO BENZÓICO

1760

114%

111%

112%

101%

69%

ANIDRIDO FTÁLICO

1380

180%

178%

152%

107%

22%

ANIDRIDO PIROMELÍTICO

1750

94%

74%

32%

--

ANIDRIDO MELÍTICO

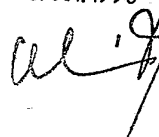
1600

153%

41%

--

-3. OUT. 1990



1 Verifica-se que um anel benzérico com um ou
dois grupos de ácido carboxílico pode mais do que duplicar
a duração reológica da composição acima descrita sob estas
condições de armazenagem. Aparentemente, quatro funções car
5 boxilo no anel apresentam um benefício reduzido e mais do
que quatro grupos carboxilo resultam essencialmente em um
efeito nulo sobre a estabilidade. Nota-se que a viscosidade
normalmente aumenta nas primeiras semanas e acredita-se que
isso se deve ao inchamento contínuo do polímero por acção do
10 produto cáustico e do composto de branqueamento.

A adição de ácido benzóico ou de ácidos benzói
cos substituídos usualmente tem como resultado uma menor
viscosidade inicial em comparação com a formulação em que
não se utiliza aditivo mas consegue-se uma fórmula com uma
15 estabilidade em armazenagem dramaticamente melhorada.

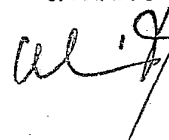
Exemplo II

20 O ácido benzóico e os sais de benzoato são con
siderados na literatura publicada como potenciais agentes
eliminadores de radicais livres.

Outras composições detergentes líquidas para
lavagem de pratos automática que utilizam eliminadores co
nhecidos de radicais livres são preparadas aproximadamente
25 de acordo com o método descrito no Exemplo anterior. Com a
adição de ácido benzóico ou de benzoatos, o teor de cloro
disponível diminui com aproximadamente a mesma velocidade
ou menor em comparação com o controlo sem aditivo. A maior
parte dos outros eliminadores de radicais livres degradam a
30 actividade do hipoclorito usado como agente de branqueamen
to quando submetidos a ensaios de armazenagem no contexto
da fórmula do Exemplo anterior.

35

-3. OUT. 1990



1

% DO VALOR INICIAL QUE SE MANTÉM:

AGENTE DE ESTABILIZAÇÃO	VISCOSIDADE			CLORO DISPONÍVEL	
DA REOLOGIA	NÍVEL	2 SEMANAS	3 SEMANAS	2 SEMANAS	3 SEMANAS
Nenhum	--	14%	--	49%	--
Ácido Benzoico	0,47%	111%	122%	65%	48%
Benzoato de Sódio	0,56%	131%	122%	56%	46%
Ácido Fítico	0,47%	14%	--	45%	--
Ácido Ascórbico	0,47%	não liga	--	0%	--
Tiodipropionato de Dilauroilo	0,47%	5%	--	0%	--

15

Como se conclui dos Exemplos anteriores, a maior parte dos agentes de eliminação de radicais livres ou são agentes redutores (reagem com o cloro disponível) ou têm estruturas químicas reactivas com o hipoclorito. Mesmo o ácido fóico, que se diz ser um eliminador do radical hidroxilo da mesma maneira que o ácido benzoico, não é facilmente reactivo com o hipoclorito mas não apresenta a estabilização da reologia do ácido benzoico ou do benzoato de sódio.

25

Exemplo III

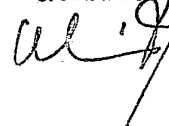
Ensaia-se vários níveis de ácido benzoico (possível agente de estabilização da reologia), seguindo o método de preparação que se descreveu no Exemplo I.

30

Também estas amostras são ensaiadas no ensaio de estabilidade de envelhecimento rápido, como se descreveu acima. A estabilidade da viscosidade em função do tempo de armazenagem é a seguinte:

35

-3. OUT. 1990



1

% DA VISCOSIDADE INICIAL DEPOIS DE:

<u>NÍVEL DE ÁCIDO BENZÓICO</u>	<u>VISCOSIDADE INICIAL</u> (Centipoise)	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>6</u>
		<u>SEMANA</u>	<u>SEMANAS</u>	<u>SEMANAS</u>	<u>SEMANAS</u>	<u>SEMANAS</u>
Nenhum	1900	112%	14%	++		
0,1%	3540 ⁺	108%	92%	14%	++	
0,2%	1830	107%	113%	91%	166%	++
0,5%	1760	114%	111%	122%	101%	69%
0,7%	1300	145%	101%	84%	168%	94%
1,0%	1430	130%	134%	158	122%	105%

5

10

15

+ Só esta amostra possui 1, 21% de ácido poliacrílico, enquanto que as outras amostras possuem 1,07%.

++ Medido abaixo de 10% da viscosidade inicial ou aproximando-se da fluidez da água por aparência.

20

O grau de estabilidade reológica aumentado pretendida numa composição pode conseguir-se por ajustamento do nível do composto de benzoato adicionado à formulação, sabendo que níveis maiores podem afectar adversamente a viscosidade da composição inicial.

25

Exemplo IV

As composições detergentes líquidas para lavagem automática de loiça têm as seguintes composições:

30

<u>INGREDIENTE</u>	<u>COMPOSIÇÃO</u>	<u>% EM PESO</u>			
		<u>A-1</u>	<u>A-2</u>	<u>B-1</u>	<u>B-2</u>
TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO		4,67	4,67	4,67	4,67
PIROFOSFATO DE TETRAPOTÁSSIO		12,60	12,60	12,60	12,60
SILICATO DE SÓDIO, proporção 2,4		6,54	6,54	3,27	3,27

35

-3. OUT. 1990

1	CARBONATO DE POTÁSSIO (K_2CO_3)	4,92	4,92	3,91	3,91
	CARBONATO DE SÓDIO (Na_2CO_3)	1,84	1,84	2,61	2,61
	CLORO DISPONÍVEL (adicionado como NaOCl)	0,93	0,93	0,93	0,93
5	HDRÓXIDO DE POTÁSSIO (KOH)	0,84	0,84	0,84	0,84
	ÁCIDO POLIACRÍLICO (Sokalan PHC-25)	1,07	1,07	1,31	1,31
	ZnO ₂ (adicionado como zincato de potássio)	0,03	0,03	0	0
	ÁCIDO BENZÓICO	0	0,47	0	0,47
10	KOM PURA ATÉ ATINGIR O pH INDICADO ABAIXO	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3
	PERFUME, CORANTE, ÁGUA PURA 100%	Resto até 100%			

A

B

pH real das composições 12,5-12,6 12,2-12,3

15

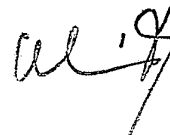
20 Realizou-se um ensaio de armazenagem como se descreveu no Exemplo I com as formulações acima referidas. A estabilidade da viscosidade em função do tempo a 49° C (120°F) é resumida na seguinte tabela:

25 % DA VISCOSIDADE INICIAL DEPOIS DE:

COMPOSIÇÃO	VISCOSIDADE	1	2	3	4
	INICIAL	SEMANA	SEMANAS	SEMANAS	SEMANAS
	(centipoise)				
A-1	1380	130%	36%	+	+
30 A-2	1480	121%	105%	95%	100%
B-1	2960	90%	+		
B-2	4320	114%	87%	88%	72%

35 + Viscosidade medida abaixo de 10% da inicial ou apro-

-3. OUT. 1990



1 ximando-se da aparência da fluidez da água.

A adição de ácido benzóico às composições A-1 e B-1 tem como resultado um aumento dramático da estabilidade reológica das composições A-2 e B-2, sob as condições de ensaio de envelhecimento rápido impostas.

Exemplo V

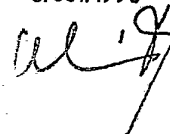
10 Incorporaram-se vários polímeros de poliácrlato reticulados de diversas origens na composição do Exemplo I. Submetem-se as amostras das composições ao ensaio de armazenagem a 49°C (120°F) acima descrito, tendo-se obtido os seguintes resultados:

15			% DE VISCOSIDADE INICIAL QUE SE		
	ÁCIDO POLIACRILICO	NÍVEL DE	MANTÉM AO FIM DE:		
	RETICULADO	ÁCIDO	2 SEMANAS	3 SEMANAS	4 SEMANAS
	0,93% de Carbopol 614 ¹	nenhum	80%	31%	++
20	1,21% de "	614 0,47%	97%	71%	50%
	0,93% de "	617 ¹ nenhum	60%	++	
	1,21% de "	617 0,47%	89%	21%	++
	0,93% de "	627 ¹ nenhum	++		
25	1,21% de "	627 0,47%	18%	++	
	0,93% de Thixol 60 ²	nenhum	++		
	1,21% de "	60 0,47%	97%	98%	42%

30 + A viscosidade medida era inferior a cerca de 10% da inicial ou a amostra aproximava-se da aparência da fluidez de água.

35 1- Os pobiacrílatos de Carbopol são da firma B.F. Goodrich Co.

-3. OUT. 1990



- 1 2- Thixol 60 (também designado TX 60) é fornecido por Coa
tex (France) ou Placryl (EUA).

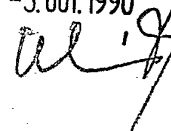
5 O grau do benefício de estabilização da compo-
sição conseguido com a adição de ácido benzóico depende do
tipo de polímero utilizado na composição. Tanto o grau de
benefício como a velocidade de degradação da viscosidade
sem o aditivo de benzoato pensa-se que dependem da quantida-
de ou do tipo do componente de reticulação e/ou da presença
10 de outros componentes menores no material do polímero parti-
cular. Não obstante, há um certo grau de melhoria da estabi-
lidade reológica que se observa com todos os polímeros en-
saiados.

15 Exemplos VI

Adicionam-se ácidos benzóicos substituídos às
composições do Exemplo I (menos o MSAP) como possível agen-
tes estabilizadores da reologia e submetem-se ao mesmo en-
20 saio de estabilidade nas garrafas protegidas da luz, a 49°C
(120°F).

		% DO VALOR INICIAL			
AGENTE DE ESTABILIZAÇÃO		VISCOSIDADE		CLORO DISPONÍVEL	
DE REOLOGIA	NÍVEL	2 SEMANAS	3 SEMANAS	2 SEMANAS	3 SEMANAS
25 Ácido Salicílico	0,47%	Não há	+	0%	+
Ácido 5-Sulfossalicílico	0,47%	Não há	+	0%	+
Ácido m-Hidroxibenzóico	0,47%	Não há	+	0%	+
30 Ácido o-Clorobenzóico	0,47%	210%	108%	60%	49%
Ácido m-Clorobenzóico	0,47%	80%	96%	56%	46%
Ácido p-Clorobenzóico	0,47%	154%	107%	66%	55%
Sal de monossódio do ácido m-sulfabenzóico	0,47%	162%	33%	59%	47%
35 Ácido m- Toluico	0,47%	88%	109%	58%	47%

-3. OUT. 1990



1	Ácido p-toluico	0,47%	124%	134%	61%	53%
	Ácido p-nitrobenzôico	0,47%	117%	<40%	52%	44%
	Ácido 4-sulfoftálico	0,47%	175%	<40%	54%	45%

5

+ - Significa uma amostra que deixou de ser controlada devido às leituras muito pequenas previamente realizadas.

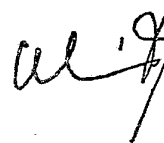
10 Todos os ácidos benzóicos mono-substituídos acima referidos (excepto aqueles com um substituinte hidro- xilo) são eficazes em aumentar a estabilidade reológica da composição substancialmente para além do indicado pelas com-
posições sem agente estabilizante da reologia (ver Exemplos I - III). As leituras inferiores a cerca de 80% da viscosi-
15 dade inicial podem considerar-se como reflectindo uma dimi-
nuição digna de nota da viscosidade para as finalidades des-
te ensaio (visto que os valores da viscosidade medida com o viscosímetro de Brookfield com as composições espessas des-
te tipo têm uma variabilidade considerável).

20 As amostras que contêm ácido hidróxi-benzóico perdem todo o cloro disponível ao fim do primeiro dia, de modo que as leituras da viscosidade não são consideradas re-
levantes para além dessa data.

A estabilização da viscosidade obtida com êxi-
25 to com o ácido 4-sulfo-ftálico e a falha do ácido 5-sulfo-
-salicílico indicam que os ácidos benzóico di-substituídos ou os ácidos ftálicos mono-substituídos originam resultados semelhantes.

Das composições acima referidas, apenas aque-
30 las que contêm ácidos toluicos e ácidos m-clorobenzóico es-
tão acima de 80% da viscosidade inicial ao fim de quatro se-
manas e apenas a que contêm ácido m-toluico está ainda aci-
ma de 80% ao fim de seis semanas. Assim, o ácido toluico é
o agente estabilizador da reologia preferido e parece que o
35 isómero meta pode ser uma configuração posicional preferida.

-3. OUT. 1990


1 Exemplo VII

Preparam-se composições líquidas de limpeza de acordo com a presente invenção com as seguintes formulações:

5

<u>INGREDIENTE</u>		<u>A-1</u>	<u>A-2</u>	<u>B-1</u>	<u>B-2</u>	<u>C-1</u>	<u>C-2</u>
10	Silicato de sódio, proporção 2,4	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
	Cloro Disonível (adicionado como NaOCl)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	KOM puro até atingir o pH abaixo indicado	0-2	0-2	0-2	0-2	0-2	0-2
15	Ácido acético glacial	0	0	0	0	0,50	0,50
	Ácido Poliacrílico (Sokalan PH25)	1,30	1,30	1,25	1,25	1,00	1,00
	Ácido Benzóico (Agente estabilizante)	0	0,50	0	0,50	0	0,50
20	Água	--- Resto para perfazer 100 -----					
	pH da Composição medido tal e qual	12,0	12,0	11,0	11,0	10,3	10,3
25	Viscosidade aparente inicial	1410	1070	1400	1220	4290	5680
	Valor da cedência aparente inicial	72	88	108	88	+	+

30

+ NOTA : As composições C-1 e C-2 são tão intensamente estruturadas devido ao reduzido valor de pH que provocam a sinérese (nítida separação de fases) e evitam a medição rigorosa do valor da cedência.

35

-3. OUT 1990

1 Todas as composições acima referidas são geles transparentes a translúcidos e são úteis para limpeza de su perfícies duras e outras aplicações semelhantes.

5 As composições que contêm ácido benzóico como agente de estabilização da reologia são capazes de reter o valor da viscosidade e da cedência (80% dos valores iniciais ou maiores) durante um intervalo de tempo mais comprido sob armazenagem em condições severas do que as composições sem agentes de estabilização.

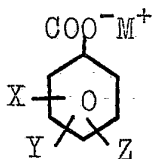
10 O ácido benzóico e outros agentes de estabilização da reologia de acordo com a presente invenção têm como resultado uma menor viscosidade inicial como se indicou acima, mas o efeito de estabilização ao longo do tempo mais do que compensa esse valor da viscosidade inicial menor.

15 R E I V I N D I C A Ç Õ E S

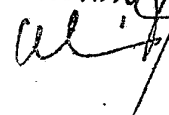
1ª. - Processo para a preparação de uma composição de limpeza líquida compreendendo, em peso:

- 20 a) um ingrediente de branqueamento à base de cloro que proporciona entre 0,2 e 2,5%, preferivelmente, entre 0,5 a 1,5% de cloro disponível;
- b) entre 0,1 e 10%, preferivelmente, entre 0,5 e 2,0% de um polímero de policarboxilato reticulado que actua como agente espessante; e
- 25 c) quantidade suficiente de agente de tamponização da alcalinidade para proporcionar à referida composição um valor de pH maior do que 10, preferivelmente maior do que 11,5;

30 caracterizado por compreender ainda entre 0,05 e 5%, preferivelmente entre 0,2 e 1,0% de um agente de estabilização da reologia que tem a fórmula



-3. OUT. 1990



1 na qual cada um dos símbolos X, Y e Z é -H, $-\text{COO}^-\text{M}^+$, $-\text{Cl}$,
-Br, $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OCH}_3$, ou um radical alquilo em C_1 a C_4
e M é H ou um metal alcalino;
ou suas misturas.

5 2ª. - Processo para a preparação de uma compo-
sição de limpeza líquida de acordo com a reivindicação 1,
caracterizado pelo facto de compreender ainda:

- a) entre 0 e 5%, preferivelmente entre 0,1 e 2,5% de um
agente tensioactivo detergente;
10 b) entre 5 e 50%, preferivelmente entre 15 e 40% de um ma-
terial encorpante detergente; e
c) entre 0 e 1%, preferivelmente entre 0,01 e 0,1% de um
sal de metal alcalino de um anião de metal anfotérico;
tendo a referida composição um valor de cedência aparente
15 compreendido entre 40 e 800 dines cm^2 .

3ª. - Processo para a preparação de uma compo-
sição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores,
caracterizado pelo facto de o ingrediente de branqueamento
contendo cloro ser escolhido do grupo que consiste em hipo-
20 clorito de sódio, hipoclorito de potássio e suas misturas.

4ª. - Processo para a preparação de uma compo-
sição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores,
caracterizado pelo facto de o peso molecular do polímero de
policarboxilato que actua como agente espessante estar com-
25 preendido entre 750.000 e 4.000.000.

5ª. - Processo para a preparação de uma compo-
sição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores,
caracterizado pelo facto de, no agente de estabilização da
reologia, Z ser H.

30 6ª. - Processo para a preparação de uma compo-
sição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores,
caracterizado pelo facto de o agente de estabilização da re-
ologia ser ácido benzóico, ácido ftálico, ácido toluico ou
um seu sal ou uma sua mistura.

35 7ª. - Processo para a preparação de uma compo-

1 sição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores,
caracterizado pelo facto de o agente de tamponização da al-
calinidade ser escolhido do grupo que consiste em silicatos
de metais alcalinos, carbonatos de metais alcalinos, hidró-
5 xidos de metais alcalinos e suas misturas.

8ª. - Processo para a preparação de uma compo-
sição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores,
caracterizado pelo facto de o agente tensioactivo ser esco-
lhido do grupo que consiste em copolímeros de óxido de pro-
10 pileno tapado, em bloco de óxido de etileno; produtos da
condensação do óxido de etileno e óxido de propileno com um
composto de mono-hidroxilo, di-hidroxilo ou poli-hidroxilo
com os grupos hidroxilo residuais tapados; sais de metais
alcalinos de mono e/ou di-alquilo em C₈-C₁₄-difenil óxido
15 mono-sulfonatos e/ou di-sulfonatos; sulfatos de alquilo em
C₈-C₁₈ sulfonatos de alquilo em C₈-C₁₈; e suas misturas.

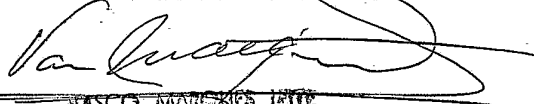
9ª. - Processo para a preparação de uma compo-
sição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores,
caracterizado pelo facto de o agente encorpante ser esco-
lhido do grupo que consiste em tripolifosfato de metal alca-
20 lino, pirofosfato de metal alcalino, silicatos de metal al-
calino, carbonatos de metal alcalino, policarboxilatos e
suas misturas.

10ª. - Processo para a preparação de uma com-
25 posição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores
caracterizado pelo facto de o sal de metal alcalino de anião
de metal anfotérico ser aluminato de sódio ou de potássio,
zincato de sódio ou de potássio, estanato (IV) de sódio ou
de potássio, titanato (IV) de sódio ou de potássio ou uma
30 sua mistura.

Lisboa, -3.OUT.1990

Por THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,

O AGENTE OFICIAL



VASCO MARQUES LEITE

Agente Oficial

da Propriedade Industrial

Cartório - Arco de Concelção, 3, 1.º-1160 LISBOA