

DESCRIÇÃO  
DA  
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 94.977

REQUERENTE: ROHM AND HAAS COMPANY, norte-americana, com sede em Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19105, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de composições de limpeza líquidas que contêm polímeros solúveis em água"

INVENTORES: Robert M. Weinheinheimer,  
George Max Lein,

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

U.S.A., 16 de Fevereiro de 1990, sob o N.º.: 481078

ROHM AND HAAS COMPANY

"Processo para a preparação de composições de limpeza  
líquidas que contêm polímeros solúveis em água"  
-----

A presente invenção diz respeito a concentrados de limpeza aquosos alcalinos e a soluções de limpeza que compreendem esses concentrados. Estes concentrados/soluções de limpeza são úteis para limpar sujidades provocadas por alimentos e, mais especificamente, são úteis para a remoção de sujidades de leite de superfícies frias e quentes sem utilização de agentes encorpantes à base de fosfatos.

As sujidades provocadas por laticínios são constituídas por dois tipos de sujidades: as sujidades deixadas pela operação de processamento do leite e as sujidades deixadas no fim da operação de limpeza. A sujidade resultante da operação de processamento do leite pode variar largamente de composição, dependendo, por exemplo, da raça das vacas, da época do ano e da fonte de alimentação das vacas. Além disso, se a superfície de contacto com o leite for uma superfície aquecida, tal como acontece na pasteurização, ela pode ser suja com certos componentes existentes no leite que podem ser desnaturados, degradados, caramelizados ou concentrados, tornando assim a remoção da sujidade ainda mais difícil.

O segundo tipo de sujidade resulta da interacção entre os resíduos da sujidade do leite e os produtos químicos existentes na solução de limpeza. O problema pode resultar do insuficiente enxaguamento e da insuficiente limpeza do equipamento, tendo como resultado uma substancial acumulação de sujidade residual nas superfí-

cies. Isso pode provocar o desenvolvimento de bactérias capazes de causarem sérios riscos à saúde quando se processa leite adicional através do equipamento. Também, os iões da dureza naturalmente presentes na fonte de água utilizada para o enxaguamento ou para a preparação do concentrado ou da solução de limpeza podem ainda complicar o problema da limpeza por causa da sua tendência para reagir com a solução de limpeza e inactivar os componentes encorpantes da solução de limpeza.

Os polifosfatos de sódio foram utilizados como agentes encorpantes preferidos nas soluções de limpeza aquosas previamente conhecidas, mas por causa do aumento de utilização de detergentes líquidos em que o tripolifosfato de sódio tem uma solubilidade limitada, e em virtude de maiores preocupações de poluição sobre a utilização de agentes encorpantes que contêm fósforo, investigaram-se outras composições a utilizar como variante. No entanto, com a diminuição da utilização do fosfato, o comportamento das soluções de limpeza também foi prejudicado.

A patente de invenção norte-americana número A-4 579 676 reivindica uma composição cuja finalidade é evitar a diminuição do bom comportamento de limpeza das composições de limpeza isentas de fosfato mediante a utilização de ácido poliacrílico em combinação com uma quantidade dispersante da sujidade de um ácido fosfino-policarboxílico. As soluções de lavagem são referidas como sendo úteis na limpeza do equipamento de processamento de alimentos limpo no sítio sujo com sujidades gordurosas ou oleosas. No entanto, a composição descrita na patente de invenção norte-americana número A-4 579 676 continua a utilizar o fósforo, ecologicamente indesejável, sob a forma de ácido fosfino-policarboxílico.

Uma outra patente, a patente de invenção belga número

762 816, refere também a utilização de uma quantidade reduzida de fósforo numa solução de limpeza. A solução descrita contém entre 0 e 0,4% em peso de um pequeno nível de teor de hidróxido de metal alcalino, um agente sequestrante que contém grupos amino e carboxilo, entre 0,02 e 1% em peso de fosfato condensado, entre 0 e 0,3% em peso de um silicato de um metal alcalino e entre 0,001 e 0,05% em peso de um agente tensioactivo não iónico.

Esta composição é supostamente útil para a limpeza com uma elevada eficiência e uma menor susceptibilidade de contaminação de permutadores de calor usados na pasteurização de leite e outro equipamento da indústria de lacticínios e da indústria alimentar.

Uma terceira patente, a patente de invenção europeia EP-B-0 268 873, refere uma composição de limpeza baseada num composto de amónio quaternário, um ácido alquil-éter-carboxílico, um hidróxido de metal alcalino e um ácido amino-policarboxílico que forma complexos. Esta composição de limpeza tem como objectivo fundamental a sua utilização na indústria alimentar, especialmente na indústria de lacticínios, não forma espuma e também tem algumas propriedades desinfectantes.

A presente invenção refere-se a um concentrado aquoso de limpeza formulado sob a forma de concentrado aquoso diluível com água e que compreende

- i) um hidróxido de metal alcalino,
- ii) uma fonte de cloro activo,
- iii) um copolímero solúvel em água que compreende unidades de ácido dicarboxílico monoetilenicamente não saturado e, pelo menos, um comonomero escolhido de entre ácidos monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados e de monómeros monoetilenicamente insaturados isentos de carboxilo e, opcional-

mente,

- iv) um silicato de metal alcalino.

A presente invenção refere-se também a soluções aquosas que não contêm qualquer fósforo, são apropriadas para a remoção de sujidades derivadas de alimentos e comportam-se efectivamente bem a elevados níveis de dureza da água.

De acordo com a presente invenção, proporciona-se um concentrado de limpeza que compreende:

- a) cerca de 0,25 a 20% em peso de um copolímero solúvel em água compreendendo unidades de monómeros em uma proporção compreendida entre cerca de 5 a 70% em peso, com base nos monómeros totais, de ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturados ou de um seu sal ou de um seu anidrido, e cerca de 95 a 30% em peso, com base nos monómeros totais, de pelo menos um comonómero escolhido de entre ácidos monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados e de monómeros monoetilenicamente insaturados isentos de carboxilo e tendo o referido copolímero um peso molecular compreendido entre cerca de 4 000 e 100 000;
- b) cerca de 2,5 a 30% em peso de um hidróxido de metal alcalino;
- c) uma fonte de cloro activo para proporcionar ao concentrado cerca de 1 a 5% em peso de cloro disponível; e, opcionalmente,
- d) um silicato de metal alcalino.

Todas as percentagens referidas na presente memória descritiva relativamente à presente invenção são percentagens em peso, a menos que se especifique de maneira diferente.

A presente invenção permite a obtenção de concentrados/soluções de limpeza que não contêm qualquer fósforo, são apropriados para a eliminação de sujidades alimentares e que se comportam de

maneira eficaz a elevados níveis de dureza da água, sendo isso conseguido por utilização dos copolímeros mencionados em uma composição alcalina que contém cloro, auxiliando o mencionado copolímero a realizar a eliminação completa de gordura residual e de sujidades oleosas.

A maior parte das sujidades derivadas do leite é constituída por um complexo de proteína-cálcio-gordura. Muito embora o mecanismo do processo em que se baseia a presente invenção não seja completamente compreendido, admite-se que o copolímero contido na composição detergente de acordo com a presente invenção interactue com o complexo proteína-cálcio-gordura existente na superfície do equipamento de processamento de alimentos de aço inoxidável, removendo o cálcio e permitindo dessa forma que os outros componentes detergentes reajam com a gordura e com a proteína. Quando a gordura e a proteína se encontram sob a forma de sal de sódio ou sob a forma ionizada, o hidróxido de sódio pode saponificar a gordura e o cloro pode romper a proteína em fragmentos solúveis em água. Esta conjectura é apoiada pelo facto de, quando se utiliza leite sem gordura como fonte de sujidade, não existir qualquer problema de limpeza quando se ensaia pelo modo operativo descrito na presente memória descritiva. Também, os copolímeros utilizados de acordo com a presente invenção têm uma maior afinidade para o cálcio em comparação com os homopolímeros acrílicos previamente descritos. Além disso, como não há polímero suficiente no banho detergente para sequestrar todos os iões da dureza, especialmente no caso de elevadas durezas, o polímero deve poder inter actuar com o cálcio numa posição específica, tal como a superfície do substrato, e não melhorar a limpeza dispersante mais sujidade ou inter actuando com o cálcio no meio aquoso. A teoria da presente invenção

é apresentada na presente memória descritiva como uma possível explicação dos resultados surpreendentes obtidos e de maneira alguma se pretende que limite o âmbito da presente invenção.

A substituição dos compostos que contêm fósforo pelo copolímero de acordo com a presente invenção deve considerar-se em qualquer área em que a utilização dos fosfatos seja restringida. Como a maior parte das sujidades contêm gorduras, proteínas e sais minerais, a presente invenção é aplicável à limpeza de qualquer superfície dura, como, por exemplo, vidro ou metal, de que se tenha de retirar sujidades provenientes de alimentos. Algumas aplicações específicas da presente invenção incluem os detergentes das máquinas de lavar loiça automáticas e os detergentes para lavagem de loiça institucionais e industriais.

Adicionalmente, por causa da estabilidade dos copolímeros utilizados de acordo com a presente invenção, em relação ao cloro disponível, estes copolímeros podem ser aplicáveis em qualquer situação em que seja necessário um auxiliar da remoção de sujidade num líquido alcalino clorado.

O copolímero utilizado de acordo com a presente invenção contém, como unidades monoméricas copolimerizadas, entre 5 e 70% em peso do ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado ou do seu sal ou do respectivo anidrido e entre 95 e 30% em peso do comonômero ou comonômeros, por exemplo do ácido monocarboxílico monoetilenicamente insaturado. A gama preferível é de 10 a 30% em peso de ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado ou do seu sal ou anidrido e entre 90 a 70% em peso do comonômero ou comonômeros, por exemplo do ácido monocarboxílico monoetilenicamente insaturado e a gama mais preferível ainda varia desde 15 a 25% em peso de ácido

dicarboxílico monoetilenicamente insaturado ou do seu sal ou do seu anidrido e entre 85 e 75% em peso do comonomero ou comonomeros, por exemplo do ácido monocarboxílico monoetilenicamente insaturado.

Os ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados apropriados incluem os ácidos que contêm quatro a seis átomos de carbono por molécula, os seus sais, por exemplo os seus sais de metais alcalinos e de amônio, e os anidridos dos ácidos cis-dicarboxílicos. Os exemplos de monómeros apropriados incluem ácido maleico, ácido itacônico, ácido mesacônico, ácido fumárico, ácido citracônico e os anidridos de ácidos cis-dicarboxílicos, como por exemplo anidrido maleico. O anidrido maleico é o monômero mais preferido de entre estes monómeros.

Os ácidos monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados apropriados contêm entre três e seis átomos de carbono por molécula e incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinil-acético, ácido crotônico e ácido acriloxi-propiónico. O ácido monocarboxílico monoetilenicamente insaturado mais preferido é o ácido acrílico.

Os monómeros monoetilenicamente insaturados isentos de grupos carboxilo apropriados incluem ésteres de alquilo de ácidos acrílico ou metacrílico, tais como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo e metacrilato de isobutilo; ésteres de hidroxí-alquilo de ácidos acrílico ou metacrílico, tais como acrilato de hidroxí-etilo, acrilato de hidroxí-propilo, metacrilato de hidroxí-etilo, metacrilato de hidroxí-propilo; acrilamida; metacrilamida; N-butilterc.-acrilamida; N-metil-acrilamida; N,N-dimetil-acrilamida; acrilonitrilo; metacrilonitrilo; álcool alílico; ácido alil-sulfônico; ácido alil-fosfônico; ácido vinil-fosfônico; acrilato de dimetilamino-etilo; metacrilato de dimetilamino-etilo; metacrilato

de fosfo-etilo; N-vinil-pirrolidona; N-vinil-formamida; N-vinil-imidazol; diacrilato de etilenoglicol; triacrilato de trimetilol-propano; ftalato de dialilo; acetato de vinilo; estireno; ácido vinil-sulfônico e os seus sais; e ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfônico (AMPS) e os seus sais. A concentração de monômeros monoetilenicamente insaturados isentos de grupos carboxilo pode variar entre cerca de 0 e cerca de 80% em peso da concentração total de monômeros. A concentração é tipicamente inferior a 35% em peso e depende da solubilidade do monômero particular na mistura reaccional.

Estes copolímeros podem ser preparados por processos de cargas descontínuas, em que o ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado é colocado num reactor ao qual se alimenta uma mistura de agente iniciador e de comonômero ou comonômeros, por exemplo ácido monocarboxílico monoetilenicamente insaturado; ou por processos contínuos de co-alimentação, de acordo com os quais o ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado é alimentado ao reactor conjuntamente com o comonômero ou os comonômeros, por exemplo o ácido monocarboxílico monoetilenicamente insaturado. Este processo de co-alimentação encontra-se descrito no pedido de patente de invenção europeia número 90305346.0.

A gama de pesos moleculares, Mw, do copolímero, medida por cromatografia de permeação de gel aquoso (GPC), está compreendida entre cerca de 4 000 e 100 000, preferivelmente, entre cerca de 10 000 e 30 000 e, mais preferivelmente ainda, desde cerca de 10 000 a 25 000.

O hidróxido de metal alcalino pode ser de qualquer tipo vulgarmente utilizado na técnica tal como, por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou as suas misturas. A fonte de cloro

também pode ser quer orgânica quer inorgânica, incluindo hipocloritos de metais alcalinos e de metais alcalino-terrosos, produtos da adição de hipocloritos, cloraminas e cloriminas, cloramidas e clorimidias. Tipicamente, estes compostos incluem hipoclorito de sódio, hipoclorito de potássio, hipoclorito de cálcio monobásico, hipoclorito de magnésio dibásico, fosfato de trissódio clorado dodeca-hidratado, dicloro-isocianato de potássio, ácido tricloro-cianúrico, dicloro-isocianato de sódio di-hidratado, 1,3-dicloro-5,5-dimetil-hidantoína, N-cloro-sulfamida, Cloramina T, Dicloramina T, Cloramina B, Dicloramina B, cloro gasoso ou as suas misturas. A fonte de cloro mais preferida é o hipoclorito de sódio.

O concentrado de limpeza de acordo com a presente invenção contém desde 2,5 a 35% de hidróxido de metal alcalino, preferivelmente entre 5 e 15% e, mais preferivelmente, 10%; entre 1 e 5% de cloro disponível, preferivelmente entre 2 e 4% e, mais preferivelmente, 3%; entre 0,25 e 20% de polímero sólido, preferivelmente entre 3 e 15% e, mais preferivelmente, 5,1%; e a parte restante é água ou outros componentes vulgarmente conhecidos dos especialistas na matéria. Opcionalmente, pode utilizar-se silicato de metal alcalino, por exemplo silicato de sódio, por exemplo a um nível inferior a 10%, preferivelmente entre 2 e 7% e, mais preferivelmente, 4,7%, sob a forma de silicatos sólidos de metais alcalinos, por exemplo, de sódio.

Outros componentes que podem estar contidos no concentrado de limpeza e/ou na solução de limpeza de acordo com a presente invenção são quaisquer agentes auxiliares usuais que se encontram presentes nos detergentes deste tipo, tais como fosfatos inorgânicos, citratos, ácido etilenodiaminotetracético, ácido nitrilotriacético, carboxi-alquilaminas, agentes tensioactivos e homopolímeros

de ácido poliacrílico. Para formar a solução de limpeza de acordo com a presente invenção, o concentrado de limpeza pode ser diluído até uma concentração de cerca de 0,1 a 10% com água.

A presente invenção é seguidamente descrita mais pormenorizadamente por meio do Exemplo seguinte, que se destina a finalidades ilustrativas apenas e não se pretende que imponha qualquer limitação ao âmbito da presente invenção. O Exemplo proporciona uma maneira de proceder representativa para a síntese dos polímeros utilizados nas formulações de acordo com a presente invenção e todas as percentagens indicadas são percentagens em peso, a menos que se especifique de outro modo.

#### EXEMPLO

##### Preparação do Polímero

Num balão de dois litros de capacidade, com quatro tubuladuras, equipado com um agitador mecânico, um condensador de refluxo e funis de carga, introduziram-se 190 gramas de água desionizada, 6 gramas de uma solução a 0,15% em peso de sulfato de cobre(II) penta-hidratado dissolvido em água desionizada e 42,4 gramas de anidrido maleico. Aqueceu-se esta solução a refluxo e depois adicionaram-se 200 gramas de ácido acrílico glacial, uma solução de agente iniciador constituído por 40 gramas de água desionizada e 12,5 gramas de persulfato de sódio, e uma solução de neutralização constituída por 217 gramas de hidróxido de sódio a 50%, 75% de equivalentes com base nos monómeros, linearmente em função do tempo e separadamente durante um período de duas horas, mantendo o aquecimento a refluxo. Uma vez completada a adição, manteve-se o sistema aquecido

a refluxo durante vinte minutos, depois arrefeceu-se a 60°C e ajustou-se o pH da solução mediante adição de 52 gramas de uma solução a 50% de NaOH em água.

A solução de polímero de pH 6,7 resultante tinha um teor de sólidos igual a 46,0%. Com base no ensaio de cromatografia de permeação de gel (GPC), o peso molecular médio em peso (Mw) era igual a 15 200 e o peso molecular médio em número (Mn) era igual a 7 440. O teor residual de ácido maleico era igual a 0,2% em peso e o teor residual de ácido acrílico era igual a 0,01% em peso, sendo as percentagens baseadas no peso teórico total de sólidos.

#### Ensaio das Propriedades Detergentes

Uma formulação detergente de acordo com a presente invenção utilizada para o ensaio tinha a seguinte composição : 10% de hidróxido de sódio, 3% de cloro disponível e 5,1% de polímeros sólidos. Em alguns ensaios, empregaram-se também níveis de hidróxido de sódio iguais a 14% para verificar o efeito de níveis mais elevados do produto alcalino sobre o comportamento de lavagem em comparação com a utilização do polímero para incrementar a limpeza. Em alguns ensaios, usou-se também silicato de sódio com um nível de 4,7% de silicato de sódio sólido, o que é equivalente a aproximadamente 3,3% de sólidos de sílica (SiO<sub>2</sub>). Os comportamentos destas composições detergentes foram comparados com o produto comercial típico INTEREST (marca comercial registada de Diversey-Wyandotte Corp.), detergente que é uma composição à base de fosfato.

Ensaíaram-se os detergentes, tanto os de acordo com a presente invenção como o detergente Interest, a concentrações compreendidas entre cerca de 0,1% de nível de utilização (como base)

até cerca de 2% de concentração de detergente no banho. Os detergentes foram ensaiados predominantemente com a sujidade de leite frio depositada durante vários ciclos. Os substratos sujos utilizados no ensaio eram painéis de aço inoxidável 304 com as dimensões de 2,54 x 7,62 x 0,094 cm (1" x 3" x 0,037"). A água utilizada para a diluição do detergente e para a limpeza dos painéis continha entre 100 e 600 ppm de dureza, expressa como  $\text{CaCO}_3$ , e 225 ppm de bicabornato de sódio, independentemente da dureza da água.

Preparam-se os painéis sujos com leite frio pré-limpendo-os com metanol, mergulhando-os numa solução a 1% de detergente Interest durante quinze minutos, enxaguando-os com água desionizada e depois secando-os. Os painéis quimicamente limpos (seis ao mesmo tempo) foram então mergulhados em leite completo fresco (vitaminas A e D, não escumado nem com um pequeno teor de gordura) até cerca de 7/8 do seu comprimento total e agitando durante exactamente quinze minutos. Esta foi a parte de sujamento do ensaio.

Depois de quinze minutos de processo de sujamento, os painéis foram retirados, lavados em água corrente da rede de distribuição a  $48,9^\circ\text{C}$  ( $120^\circ\text{F}$ ) com uma dureza igual a 200 ppm sob a forma de  $\text{CaCO}_3$ . Cada painel de ensaio foi então limpo em solução detergente mantida a  $60^\circ\text{C}$  num banho com sacudimento. A solução detergente continha a dureza da água e as concentrações de detergentes indicadas nos Ensaio. A solução detergente continha também duas gotas de leite adicionadas como intensificação adicional do ensaio. Depois de os painéis terem sido expostos à solução detergente agitada durante dez minutos, os painéis de ensaio foram retirados e lavados em água da rede de distribuição corrente a  $48,9^\circ\text{C}$  ( $120^\circ\text{F}$ ). Isso constituiu um ciclo.

Os painéis foram depois colocados de novo no banho de

leite para iniciar o segundo ciclo de sujamento e limpeza. Ao todo, cada painel foi exposto a cinco ciclos completos de sujamento, limpeza e enxaguamento.

Depois de os painéis terem sido enxaguados com água corrente pela última vez, foram mergulhados numa solução de corante de proteína a 1% durante dois a três minutos (o corante de proteína utilizado foi Safranine O). A solução de corante ligou-se imediatamente a qualquer sujidade de leite presente que não tivesse sido removida pelas soluções detergentes. Dependendo da quantidade de sujidade de leite que permanece no painel, obtiveram-se vários graus de manchamento vermelho, sendo a mancha vermelha tanto mais intensa quanto mais sujidade de leite tenha sido deixada nos painéis. Os painéis manchados foram em seguida secos com ar quente forçado e classificados utilizando a seguinte escala:

| <u>Classificação</u> | <u>Aparência</u>                                                      |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 0                    | o painel estava limpo                                                 |
| 1                    | era evidente uma película baça mas não estava presente a cor vermelha |
| 2                    | observou-se algum manchamento vermelho                                |
| 3                    | cor vermelha evidente, que cobre 50% do painel                        |
| 4                    | a cor vermelha cobre o painel inteiro                                 |
| 5                    | cor vermelha muito profunda cobre todo o painel                       |

Os resultados dos ensaios mostram que os detergentes de acordo com a presente invenção são úteis para a remoção de sujidade

de leite. Os resultados mostram também que os copolímeros de acordo com a presente invenção são superiores aos homopolímeros acrílicos anteriormente descritos, mesmo a pesos moleculares equivalentes quando se usam durezas de água mais elevadas ( > 300 ppm).

Com as durezas de água mais elevadas, todas as formulações que continham polímero tendem a permitir a formação de uma incrustação sobre o painel de ensaio. A adição de silicato de sódio evitou a formação desta incrustação com os copolímeros de acordo com a presente invenção, mas não com homopolímeros acrílicos.

#### ENSAIO 1

Dureza da água : 100 ppm

|                        | <u>Nenhum*</u> | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> |
|------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|
| Mancha (Classificação) | 1(2)           | 1(2)            | 0(1)            | 0(1)     | 0(1)     | 2(3)     |
| Incrustação            | Nenhuma        | ----->          |                 |          |          |          |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Os copolímeros de acordo com a presente invenção foram :

A - Peso molecular em peso : 15 200; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

B - Peso molecular em peso : 15 300; ácido acrílico : ácido maléico  
80 : 20; sal de sódio.

C - Peso molecular em peso : 30 000; ácido acrílico : ácido maleico  
65 : 35; sal de sódio.

\* Sem polímero presente

## ENSAIO 2

Dureza da água : 400 ppm

|                        | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>B</u> |
|------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|
| Mancha (Classificação) | 3(3)            | 1(1)            | 2(2)     | 3(3)     |
| Incrustação            | Nenhuma         | -----           | -----    | ----->   |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20, sal de sódio.

B - Peso molecular em peso 20 000; ácido acrílico : ácido maleico  
90 : 10; sal de sódio.

## ENSAIO 3

Dureza da água : 400 ppm

|                        | <u>Nenhum*</u> | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> |
|------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|
| Mancha (Classificação) | 3(3)           | 3(3)            | 0(1)            | 1(2)     | 3(3)     | 3(3)     |
| Incrustação            | Nenhuma        | -----           | -----           | -----    | -----    | ----->   |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20, sal de sódio.

B - Peso molecular em peso 3 390; ácido acrílico : ácido maleico :  
:AMPS 70 : 20 : 10, sal de sódio.

C - Peso molecular em peso 18 000; ácido acrílico : ácido maleico:  
:MAA 45 : 35 : 20; sal de sódio.

\* Não se encontra presente polímero

#### ENSAIO 4

Dureza da água : 400 ppm

|                        | <u>Nenhum*</u> | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> |
|------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|
| Mancha (Classificação) | 3(3)           | 3(3)            | 0(1)            | 1(2)     | 3(3)     | 3(3)     |
| Incrustação            | Nenhuma        | ----->          |                 |          |          |          |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20, sal de sódio.

B - Peso molecular em peso 26 000; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20, sal de sódio.

C - Peso molecular em peso 20 000; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

\* Nenhum polímero presente.

#### ENSAIO 5

Dureza da água : 400 ppm

|                        | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u>           |
|------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|--------------------|
| Mancha (Classificação) | 3(4)            | 1(1)            | 1(1)     | 2(2)     | 2,5(3)   | 2,5(3)             |
| Incrustação            | Nenhuma         | ----->          |          |          |          | Ligeira<br>Nenhuma |

Controlo : Poliacrilato de sódio de peso molecular em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

B - Peso molecular em peso 15 200; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

- C - Peso molecular em peso 20 000; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.
- D - Peso molecular em peso 30 000; ácido acrílico : ácido maleico  
65 : 35; sal de sódio.

# ENSAIO 6

Dureza da água : 400 ppm

|                        | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | A    | B      | C       | D       |
|------------------------|-----------------|-----------------|------|--------|---------|---------|
| Mancha (Classificação) | 3(4)            | 0(1)            | 2(2) | 2,5(3) | 3(4)    | 2,5(3)  |
| Incrustação            | Nenhuma         | ----->          |      |        | Ligeira | Nenhuma |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

- A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.
- B - Peso molecular em peso 9 100; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.
- C - Peso molecular em peso 8 600; ácido acrílico : ácido maleico  
70 : 30; sal de sódio.
- D - Peso molecular em peso 12 000; ácido acrílico : ácido maleico  
65 : 35; sal de sódio.

# ENSAIO 7

Dureza da água : 400 ppm

|                        | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u> |
|------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| Mancha (Classificação) | 3(4)            | 0(1)            | 1(2)     | 3(4)     | 3(4)     | 2(3)     |
| Incrustação            | Nenhuma         | ----->          |          |          | Ligeira  | Nenhuma  |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

- A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.
- B - Peso molecular em peso 9 100; ácido acrílico : ácido maleico  
65 : 35; sal de sódio.
- C - Peso molecular em peso 17 600; ácido acrílico : ácido maleico  
65 : 35; sal de sódio
- D - Peso molecular em peso 19 000; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

# ENSAIO 8

Dureza da água : 400 ppm

|                        | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u> |
|------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| Mancha (Classificação) | 3(4)            | 0(1)            | 0(1)     | 2(3)     | 2(3)     | 1(2)     |
| Incrustação            | Nenhuma         | Ligeira         | Nenhuma  | Média    | Média    | Nenhuma  |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

- A -Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico

80 : 20; sal de sódio.

B - Peso molecular em peso 8 400; ácido acrílico : ácido itacônico 76 : 24; sal de sódio.

C - Peso molecular em peso 17 400; ácido acrílico : ácido itacônico 84 : 16; sal de sódio.

D - Peso molecular em peso 14 100; ácido acrílico : ácido itacônico 76 : 24; sal de sódio.

### ENSAIO 9

Dureza da água : 400 ppm

|                        | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u> |
|------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| Mancha (Classificação) | 3(5)            | 0(1)            | 1(2)     | 2,5(3)   | 2,5(3)   | 3(4)     |
| Incrustação            | Nenhuma         | ----->          |          | Média    | ----->   |          |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico 80 : 20; sal de sódio.

B - Peso molecular em peso 3 650; ácido acrílico : ácido maleico 80 : 20; sal de sódio.

C - Peso molecular em peso 3 850; ácido acrílico : ácido itacônico 80 : 20; sal de sódio.

D - Peso molecular em peso 5 700; ácido acrílico : ácido maleico : MAA 70 : 20 : 10; sal de sódio.

# ENSAIO 10

Dureza da água : 400 ppm

|                        | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u> |
|------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| Mancha (Classificação) | 3(5)            | 0(1)            | 1(2)     | 1(2)     | 2(3)     | 2,5(4)   |
| Incrustação            | Nenhuma         | -----           | -----    | -----    | -----    | ----->   |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

- A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.
- B - Peso molecular em peso 56 000; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.
- C - Peso molecular em peso 12 000; ácido acrílico : ácido maleico  
85 : 35; sal de sódio.
- D - Peso molecular em peso 49 000; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

# ENSAIO 11

Dureza da água : 600 ppm

|                        | <u>Nenhuum*</u> | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> |
|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|
| Mancha (Classificação) | 3(3)            | ---             | 1(1)            | 1(1)     | 2(2)     | 2(2)     |
| Incrustação            | Ligeira         | Intensa         | Nenhuma         | -----    | -----    | ----->   |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

B - Peso molecular em peso 12 000; ácido acrílico : ácido maleico  
65 : 35; sal de sódio.

C - Peso molecular em peso 15 200; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

\* nenhum polímero presente

### ENSAIO 12

Dureza da água : 600 ppm

|                              | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>B</u> | <u>B</u> |
|------------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| Silicato (SiO <sub>2</sub> ) | Nenhum          | ---             | Nenhum   | Nenhum   | 1,7%     | 3,3%     |
| Mancha (Classificação)       | 3(3)            | 0(1)            | 2(2)     | 2(2)     | 2(2)     | 2(2)     |
| Incrustação                  | Média           | Nenhuma         | Nenhuma  | Ligeira  | Nenhuma  | Nenhuma  |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500.

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

B - Peso molecular em peso 14 700; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

### ENSAIO 13

Dureza da água : 600 ppm

|                             | <u>Interesse</u> | <u>Controlo</u> | <u>Controlo</u> | <u>B</u> | <u>B</u> | <u>B</u> |
|-----------------------------|------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|
| Silicato ( $\text{SiO}_2$ ) | ---              | Nenhum          | 1,7%            | Nenhum   | 1,7%     | 0,9%     |
| Mancha (Classificação)      | 0(1)             | 4(5)            | 3(4)            | 1(2)     | 1(2)     | 2(3)     |
| Incrustação                 | Nenhuma          | Nenhuma         | Nenhuma         | Média    | Nenhuma  | Ligeira  |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção:

B - Peso molecular em peso 14 700; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

### ENSAIO 14

Dureza da água : 400 ppm

|                        | <u>Nenhum*</u> | <u>Controlo</u> | <u>Controlo</u> | <u>Controlo</u> | <u>Interesse</u> | <u>A</u> |
|------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|----------|
| Nível de polímero      | ---            | X1              | X2              | X4              | ---              | X1       |
| Mancha (Classificação) | 2(3)           | 2(3)            | 1(2)            | 0(1)            | 1(2)             | 0(1)     |
| Incrustação            | Nenhuma        | ----->          |                 |                 |                  |          |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

\* Nenhum polímero presente.

ENSAIO 15

Dureza da água : 400 ppm

|                        | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>A</u> | <u>A</u> | <u>A</u> |
|------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| Nível de polímero      | X1              | ---             | X1       | X0,75    | X0,75    | X0,5     |
| Mancha (Classificação) | 4(4)            | 0(1)            | 0(1)     | 2(3)     | 1(2)     | 2(3)     |
| Incrustação            | Nenhuma         | -----           |          |          |          |          |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

ENSAIO 16

Dureza da água : 400 ppm

|                        | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u> |
|------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| Mancha (Classificação) | 1(2)            | 0(1)            | 1(2)     | 1(2)     | 1(2)     | 1(2)     |
| Incrustação            | Nenhuma         | -----           |          |          |          |          |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

B - Peso molecular em peso 11 600; ácido acrílico : ácido maleico  
75 : 25; sal de sódio.

C - Peso molecular em peso 11 500; ácido acrílico : ácido maleico  
70 : 30; sal de sódio.

D - Peso molecular em peso 14 700; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

### ENSAIO 17

Dureza da água : água desionizada

|                        | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u> |
|------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| Mancha (Classificação) | 0(1)            | 0(1)            | 0(1)     | 0(1)     | 0(1)     | 0(1)     |
| Incrustação            | Nenhuma         | -----           | -----    | -----    | -----    | -----    |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

B - Peso molecular em peso 11 600; ácido acrílico : ácido maleico  
75 : 25; sal de sódio.

C - Peso molecular em peso 11 500; ácido acrílico : ácido maleico  
70 : 30; sal de sódio.

D - Peso molecular em peso 14 700; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

### ENSAIO 18

Dureza da água : 600 ppm

|                        | <u>Nenhum*</u> | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>B</u> | <u>A</u> | <u>C</u> |
|------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|
| Mancha (Classificação) | 3(3)           | 3(3)?           | 1(1)            | 1(1)?    | 1(1)     | 1,5(2)   |
| Incrustação            | Nenhuma        | Intensa         | Nenhuma         | Intensa  | Nenhuma  | -----    |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

B - Peso molecular em peso 18 000; poliacrilato de sódio.

C - Peso molecular em peso 14 700; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

\* Nenhum polímero presente

#### ENSAIO 19

Dureza da água : 400 ppm

O detergente contém 11% de NaOH

|                        | <u>Controlo</u> | <u>Interest</u> | <u>B</u> | <u>B</u> | <u>A</u> | <u>C</u> |
|------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|
| Nível de polímero      | X1              | ---             | X1       | X2       | X1       | X1       |
| Mancha (Classificação) | 3 (5)           | 1 (2)           | 2 (3)    | 2.5 (4)  | 0 (1)    | 2 (3)    |
| Incrustação            | Nenhuma         | Nenhuma         | Ligeira  | Nenhuma  | Nenhuma  | Ligeira  |

Controlo :

Poliacrilato de sódio de peso molecular  
em peso igual a 4 500

Copolímeros de acordo com a presente invenção :

A - Peso molecular em peso 15 300; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

B - Peso molecular em peso 18 000; poliacrilato de sódio.

C - Peso molecular em peso 14 700; ácido acrílico : ácido maleico  
80 : 20; sal de sódio.

## R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a preparação de um concentrado de limpeza, caracterizado pelo facto de se misturar:

a) cerca de 0,25 a 20 % em peso de um copolímero solúvel em água compreendendo unidades monoméricas com cerca de 5 a 70 % em peso, com base no peso total dos monómeros, de um ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado ou um seu sal ou anidrido e cerca de 95 a 30 % em peso, com base no peso total de monómeros, de pelo menos um comonómero escolhido de entre ácidos

monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados e monómeros monoetilenicamente insaturados isentos de grupos carboxilo e em que o referido copolímero tem um peso molecular compreendido entre cerca de 4000 e 100 000;

b) cerca de 2,5 a 35 % em peso de um hidróxido de metal alcalino;

c) uma fonte de cloro activo para fornecer ao concentrado cerca de 1 a 5 % em peso de cloro disponível e, opcionalmente,

d) um silicato de metal alcalino.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado ser escolhido de entre ácido maleico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido fumárico, ácido citracónico e anidridos de ácidos cis-dicarboxílicos, tais como anidrido maleico.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de o ácido monocarboxílico monoetilenicamente insaturado ser escolhido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinil-acético, ácido crotónico e ácido acriloxipropiónico e preferivelmente ser ácido acrílico.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de o monómero monoetileni-

camente insaturado isento de grupos carboxilo ser escolhido de entre ésteres de alquilo de ácidos acrílico ou metacrílico tais como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo e metacrilato de isobutilo; ésteres de hidroxialquilo de ácidos acrílico ou metacrílico tais como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo e metacrilato de hidroxipropilo; acrilamida; metacrilamida; N-butil terc.-acrilamida; N-metil-acrilamida; N,N-dimetil-acrilamida; acrilonitrilo; metacrilonitrilo; álcool alílico; ácido alil-sulfônico; ácido alil-fosfônico; ácido vinil-fosfônico; acrilato de dimetilaminoetilo; metacrilato de dimetilaminoetilo; metacrilato de fosfoetilo; N-vinil-pirrolidona; N-vinil-formamida; N-vinil-imidazol; diacrilato de etilenoglicol; triacrilato de trimetilol-propano; ftalato de dialilo; acetato de vinilo; estireno; ácido vinil-sulfônico e os seus sais; e ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfônico (AMPS) e os seus sais.

5.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de o copolímero compreender unidades de monómeros do ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado, do ácido monocarboxílico monoetilenicamente insaturado e, opcionalmente, do monómero monoetilenicamente insaturado isento de grupos carboxilo.

...

6.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se preparar o copolímero a partir de uma mistura de monómeros com cerca de 85 a 75 % em peso com base no peso total de monómeros, do ácido monocarboxílico monoetilenicamente insaturado e cerca de 15 a 25 % em peso, com base no peso total dos monómeros, do ácido monoetilenicamente insaturado por exemplo, uma mistura de monómeros com 80 % em peso, com base no peso total de monómeros, de ácido acrílico e 20 % em peso, com base no peso total de monómeros, de ácido maleico.

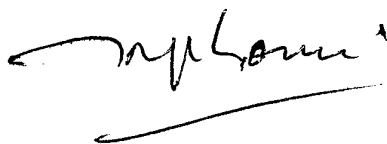
7.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de o hidróxido de metal alcalino compreender hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou uma sua mistura.

8.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de o copolímero ter um peso molecular compreendido entre cerca de 10 000 e 25 000.

9.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de a fonte de cloro activo ser um hipoclorito de metal alcalino, por exemplo hipoclorito de sódio.

10.- Processo para a preparação de uma solução de limpeza, caracterizado pelo facto de se misturar água e um concentrado de limpeza preparado pelo processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, incorporando-se o concentrado de limpeza em uma quantidade compreendida entre 0,1 e 10 %.

Lisboa, 13 de Agosto de 1990  
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE LIMPEZA LÍQUIDAS  
QUE CONTÊM POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA"

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de concentrados de limpeza e soluções de limpeza alcalinos, que consiste em misturar:

- i) hidróxido de metal alcalino;
- ii) fonte de cloro activo;
- iii) copolímero solúvel em água compreendendo unidades de monômero de ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado e pelo menos um comonômero escolhido de entre ácidos monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados e de monômeros monoetilenicamente insaturados isentos de grupos carboxilo, e opcionalmente
- iv) silicato de metal alcalino.

Estes concentrados/soluções de limpeza são úteis para a limpeza de sujidades provocadas por alimentos e, mais especificamente, são úteis para a eliminação de sujidades provocadas por leite de superfícies frias e quentes sem a utilização de agentes en

corpantes de fosfato.

Lisboa, 13 de Agosto de 1990  
O Agente Oficial da Propriedade Industrial