



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

(21) PI 0715378-3 A2



(22) Data de Depósito: 31/07/2007
(43) Data da Publicação: 18/06/2013
(RPI 2215)

(51) Int.Cl.:
C11D 3/37
C11D 3/33
C11D 1/825
C11D 1/66

(54) Título: FORMULAÇÃO DE LIMPEZA PARA MÁQUINA DE LAVAR LOUÇA, USO DE UMA COMBINAÇÃO DE COPOLÍMEROS E DE AGENTES COMPLEXANTES, E, PROCESSO PARA LIMPEZA DE LOUÇA EM MÁQUINA

(30) Prioridade Unionista: 10/08/2006 EP 06118722.5

(73) Titular(es): Basf SE

(72) Inventor(es): Guido Vandermeulen, Lidcay Herrera Toboada, Tanja Seebeck

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007057884 de 31/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/017620 de 14/02/2008

(57) Resumo: FORMULAÇÃO DE LIMPEZA PARA MÁQUINA DE LAVAR LOUÇA, USO DE UMA COMBINAÇÃO DE COPOLÍMEROS E DE AGENTES COMPLEXANTES, E, PROCESSO PARA LIMPEZA DE LOUÇA EM MÁQUINA. Uma formulação de limpeza para máquina de lavar louça, composta de: a) 1 a 20% em peso de um ou mais copolímeros, obteníveis por polimerização de aa) 5 a 80% em peso de um ou mais ácidos com um 50 carbono monoetilenicamente insaturados ou os sais dos mesmos, bb) 5 a 60% em peso de um ou vários ácidos com dois carbonos monoetilenicamente insaturados ou os sais ou os anidridos dos mesmos, cc) 1 a 50% em peso de um ou mais monômeros contendo ácido sulfônico ou os sais do mesmo, e dd) O a 70% em peso de outros monômeros iônicos ou não iônicos: b) 1 a 50% em peso de um ou mais agentes complexantes do grupo consistindo de ácido nitrilotriacético, ácido etilenodiaminatetracético, ácido glicina-N,N-diacético, ácido glutâmico-N,N-ácido diacético, aminodissuccinato, hidroximinodissuccinato, ácido S,S - etilenodiamina-dissuccinato aspárticoácido diacético, e os sais dos mesmos: c) 1 a 15% em peso de tensoativos não iônicos; d) O a 30% em peso de soluções de branqueamento e opcionalmente ativadores de branqueamento: e) O a 60% em peso de um ou mais aditivos adicionais, tais como tensoativos aniônicos ou zwitteriônicos, catalisadores de branqueamento, veículos alcalinos, inibidores de corrosão, anti-espumantes, corantes, fragrâncias, cargas, solventes orgânicos e água.

“FORMULAÇÃO DE LIMPEZA PARA MÁQUINA DE LAVAR LOUÇA, USO DE UMA COMBINAÇÃO DE COPOLÍMEROS E DE AGENTES COMPLEXANTES, E, PROCESSO PARA LIMPEZA DE LOUÇA EM MÁQUINA”

5 **Descrição**

A invenção refere-se a formulações de limpeza para máquina de lavar louça que são compostas de copolímeros tendo funções de ácido sulfônico e de ácido carboxílico, e ao uso de tais copolímeros em máquinas de lavar louça.

10 Quando as louças são limpas na máquina de lavar louça, as louças são separadas da sujeira que é oriunda de vários resíduos de alimentos durante a operação de limpeza, também incluindo os constituintes de gordura e os oleosos. As partículas de sujeira e os componentes que são separados são bombeados em circulação na água de lavar da máquina durante a limpeza
15 adicional. Deve-se assegurar que as partículas de sujeira que são separadas sejam dispersadas e emulsificadas eficientemente de forma que não sejam depositadas novamente sobre a louça.

Várias das formulações presentes no mercado são com base em fosfato. O fosfato utilizado é ideal para esta aplicação do ponto de vista
20 técnico, porque ele combina várias propriedades úteis que são procuradas em máquinas de lavar louça. Primeiramente, o fosfato é capaz de dispersar a dureza da água (i.e., sais insolúveis de íons, tais como íons de cálcio e de magnésio). Apesar disto ser também obtido por intermédio dos trocadores de íons das máquinas, uma grande proporção dos produtos para máquinas de
25 lavar louça, hoje em dia, é fornecida na forma das formulações assim chamadas de 3-em- nas quais já não é necessária a função do trocador de íons separado. Em tais formulações, o fosfato, usualmente combinado com fosfonatos, retira as maciez da água. Além disso, o fosfato dispersa a sujeira separada e portanto, evita a redeposição da sujeira sobre a louça.

No casos de agentes de lavagem, tem havido uma transição, em vários países, para sistemas totalmente isentos de fosfato, por razões ecológicas. Para os produtos para máquinas de lavar louça também, existe uma discussão sobre se é viável voltar a usar produtos isentos de fosfato. Os

5 produtos isentos de fosfato que ainda estavam no mercado em meados dos anos 90, no entanto, já não atendiam mais às necessidades atuais sobre o resultado da lavagem. Atualmente, o consumidor espera uma louça sem marcas, isenta de filme e de gotas, e de preferência, sem o uso de auxiliares adicionais de lavagem ou de sais de regeneração para o trocador de íons.

10 A DE-A 43 21 429 descreve os detergentes para máquinas de lavar louça que, de preferência, são isentos de fosfato e são constituídos de copolímeros que são formados pelo menos de monômeros de um ácido carboxílico C_3-C_8 monoetilenicamente insaturado, um ácido 2-alkilalil-sulfônico ou 2-arylalilsulfônico e um carboidrato.

15 A DE-A 37 43 739 descreve, de preferência, detergentes para máquinas de lavar louça isentos de fosfato que são compostos de copolímeros baseados em ácido metacrílico, ácidos sulfônicos, e se apropriado, metacrilamida.

20 A WO-A 02/04583 descreve detergentes para máquinas de lavar louça que são compostos de copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, monômeros contendo ácido sulfônico, e se apropriado, outros monômeros iônicos ou não iônicos, os quais, se apropriado, possuem agentes complexantes de quelato, tais como o ácido etilenodiamina-tetraacético (EDTA) ou o ácido nitrilotriacético (NTA) como ingredientes adicionais. Os

25 fosfatos são propostos como substâncias reforçadoras, desde que o seu uso não seja evitado por razões ecológicas.

Mesmo apesar de já serem obtidos bons resultados com as formulações conhecidas, existe ainda um grande espaço para melhorias, especialmente com relação às formulações isentas de fosfato, com alto

desempenho de limpeza.

É portanto um objetivo da invenção apresentar formulações de limpeza isentas de fosfato para máquinas de lavar louça, especialmente aquelas que produzem a louça sem marcas, isenta de filme e gotas, sem a
5 utilização de auxiliares adicionais de limpeza e sais de regeneração.

Foi agora verificado que o substituto do fosfato pode ser obtido pelo uso de certos policarboxilatos contendo ácido sulfônico em combinação com certos agentes complexantes.

A invenção apresenta uma formulação de limpeza para
10 máquina de lavar louça que é composta de

a) de 1 a 20% em peso de um ou mais copolímeros obteníveis pela polimerização de

aa) 5 a 80% em peso de um ou mais ácidos monoetilenicamente insaturados ou sais dos mesmos,

15 bb) 5 a 60% em peso de um ou mais ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados ou os sais ou os anidridos dos mesmos,

cc) 1 a 50% em peso de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados contendo sulfo ou os sais dos mesmos, e

20 dd) 0 a 50% em peso de outros monômeros iônicos ou não iônicos,

b) de 1 a 50% em peso de um ou mais agentes complexantes do grupo consistindo de ácido nitrilotriacético, ácido etilenodiaminatetracético e derivados do ácido glicina-N,N- diacético, ácido glutâmico-N,N-ácido diacético, iminodi- succinato, hidroxiiiminodissuccinato,
25 S,S-etilenodiamina-dissuccinato, ácido aspartico-ácido diacético e sais dos mesmos;

c) 1 a 15% em peso de tensoativos não iônicos;

d) 0 a 30% em peso de soluções de branqueamento e, se apropriado, ativadores de branqueamento;

e) 0 a 60% em peso de outros reforçadores;

f) 0 a 8% em peso de enzimas e

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

A invenção apresenta ainda o uso de uma combinação de copolímeros (a) e agentes complexantes (b) em formulações de limpeza para máquinas de lavar louça, especialmente como reforçadores.

A invenção apresenta ainda o uso de uma combinação dos copolímeros (a) e agentes complexantes (b) como um aditivo de inibição de filmes em formulações de limpeza para máquinas de lavar louça.

A invenção, da mesma forma, apresenta um processo para máquinas de lavar louça, os pratos sendo contatados com a formulação de limpeza descrita acima.

A formulação de limpeza da invenção apresenta um desempenho de lavagem muito bom e especialmente, evita a formação de filmes, o que permite que o fosfato seja utilizado com a mesma. O agente complexante assume a função de complexar os íons que provocam a dureza da água (íons de cálcio e magnésio) e estão presentes na água de lavagem ou nos resíduos dos alimentos. Os policarboxilatos contendo sulfo são especialmente capazes de dispersarem efetivamente os sais amplamente solúveis que são formados a partir da água dura, e adicionalmente, também de dispersar a sujeira presente no licor de lavagem. A combinação das duas classes de substâncias leva a uma inibição de filmes especialmente boa durante o processo de lavagem na máquina de lavar louça.

As formulações da invenção, de preferência, são isentas de fosfato.

O copolímero usado de acordo com a invenção é obtenível

pela polimerização dos monômeros (aa), (bb), (cc) e se apropriado, (dd). O monômero (aa) é pelo menos um ácido monocarboxílico monoetilenicamente insaturado. Será visto que também é possível utilizar-se misturas de uma quantidade de ácidos monocarboxílicos etilenicamente insaturados diferentes.

5 Os monômeros preferidos (aa) são os ácidos monocarboxílicos da fórmula (I)

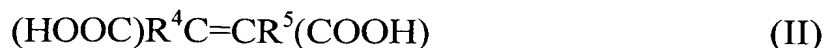


na qual R^1 , R^2 , R^3 cada um deles são independentemente H, um radical alquila de cadeia linear ou ramificada tendo 1 a 12 átomos de carbono ou um radical alquenila mono- ou poli-insaturado, de cadeia linear ou ramificada, tendo 2 a 10 12 átomos de carbono, os dois últimos radicais sendo não substituídos ou substituídos, de preferência, por NH_2 e/ou OH, e os sais solúveis em água dos mesmos, especialmente, os sais alcalino metálicos, tais como de potássio e, mais de preferência, os sais de sódio, e os sais de amônio.

15 É dada preferência, especialmente, aos ácidos monocarboxílicos C_3 - C_6 e os sais correspondentes.

Os ácidos monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados especialmente preferidos (aa) são o ácido acrílico, o ácido metacrílico, o ácido crotônico e o ácido vinilacético. Os monômeros muito especialmente preferidos são o ácido acrílico e o ácido metacrílico; o ácido acrílico é 20 especialmente preferido. As preferências também se aplicam de forma correspondente ao sais. Será visto que é também possível utilizar-se misturas destes ácidos.

O monômero (bb), de preferência, é um ou mais ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados da fórmula geral (II) ou (III)



25 onde

R^4 e R^5 são cada um deles, independentemente, H ou um

radical alquila de cadeia linear ou ramificada tendo 1 a 20 átomos de carbono e sendo não substituído ou substituído, e onde, na fórmula (II) ou (III), os radicais R^4 , R^5 em conjunto poderão também formar um radical alquilenos tendo 3 a 20 átomos de carbono, e

5 n é um número inteiro de 0 a 5,

e os anidridos e os sais solúveis em água dos mesmos, especialmente os sais alcalino metálicos, tais como de potássio e, especialmente de preferência, os sais de sódio e os sais de amônio.

10 É também possível utilizar-se misturas de monômeros diferentes (bb). No caso de (I), o monômero em cada caso poderá estar na forma cis e/ou trans. Os monômeros poderão também ser utilizados na forma dos anidridos carboxílicos correspondentes ou outros derivados de ácido carboxílico hidrolisáveis. Quando os grupos COOH são arranjados na forma cis, os anidridos cíclicos poderão ser usados especialmente vantajosamente.

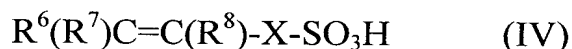
15 R^4 e R^5 , são de preferência, cada um deles, H ou um radical alquila, tendo 1 a 4 átomos de carbono. Mais de preferência, R^4 e R^5 são cada um deles, H ou um grupo metila. É ainda dada preferência a ácidos dicarboxílicos C_4 - C_8 monoetilenicamente insaturados e seus sais e anidridos correspondentes.

20 No caso da fórmula (III), R^4 e R^5 poderão também, em conjunto, ser um radical alquilenos que tem 3 a 20 átomos de carbono e é não substituído ou substituído. O anel formado a partir da dupla ligação e o radical alquilenos, de preferência, são compostos de 5 ou 6 átomos de carbono. Exemplos de radicais alquilenos são o radical propileno ou o 1,4-butileno que
25 poderá também ter outros grupos alquila como substituintes. n é um número inteiro de 0 a 5, de preferência, de 0 a 3, e mais de preferência, 0 a 1.

Os radicais R^4 , R^5 , de preferência, são não substituídos. Exemplos de monômeros adequados (bb) da fórmula (II) são compostos de ácido maleico, ácido fumárico, ácido metil- fumárico, ácido metilmaleico,

ácido dimetilmaleico, e os anidridos cíclicos correspondentes. Exemplos de monômeros da fórmula (III) são compostos de ácido metilenomalônico e ácido itacônico. É dada preferência à utilização de ácido maleico, anidrido maleico e ácido itacônico. Será visto que é também possível utilizar-se misturas destes ácidos.

No caso de monômeros contendo sulfo (cc), é dada preferência àqueles da fórmula (IV)



na qual

R^6 , R^7 e R^8 são cada um deles independentemente H, um radical alquila de cadeia linear ou ramificada tendo 1 a 2 átomos de carbono, um radical alquenila mono- ou poli- insaturado de cadeia linear ou ramificada tendo 2 a 12 átomos de carbono, os dois últimos radicais sendo não substituídos ou substituídos por um ou mais grupos de $-NH_2$, $-OH$ ou $-COOH$, ou $-COOH$ ou $-COOR^9$, ou

R^6 é também XSO_3H ;

R^9 é um radical de hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada, saturado ou insaturado, tendo 1 a 12 átomos de carbono;

X é uma ligação simples, $-(CH_2)_n-$ onde $n = 1$ a 4, fenileno, de preferência, 1,4-fenileno, $-CH_2-O$ -fenileno (de preferência, 1,4), $-CH_2-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $-COO-(CH_2)_k-$ onde $k = 1$ a 6 e, $-CO-NH-$, $-CO-NH-CR'R''-(CH_2)_m-$ onde $m = 0$ a 3 ou

$-CO-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-$;

R' é $-H$, $-CH_3$ ou $-C_2H_5$ e

R'' é $-H$ ou $-CH_3$,

e os sais solúveis em água dos mesmos, especialmente, os sais alcalino metálicos, tais como de potássio e, especialmente de preferência, os sais de sódio e os sais de amônio.

Entre os monômeros (cc), é dada uma preferência especial

àqueles das fórmulas (IVa), (IVb) e/ou (IVc)



nas quais

R^{10} e R^{11} são cada um deles independentemente -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, ou -CH(CH₃)₂ e

5 X é uma ligação simples, -(CH₂)_n- onde n = 1 a 4, fenileno, de preferência, 1,4-fenileno, -CH₂-O-fenileno (de preferência, 1,4),

-CH₂-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-, -COO-(CH₂)_k- onde k = 1 a 6, -CO-NH-, -CO-NH-CR'R''-(CH₂)_m- onde m = 0 a 3 ou -CO-NH-CH₂-CH(OH)-CH₂-;

10 R' é -H, -CH₃ ou -C₂H₅ e

R'' é -H ou -CH₃.

Monômeros contendo sulfo especialmente preferidos são o ácido 1-acrilamido-1-propanossulfônico, o ácido 2-acrilamido-2-propanossulfônico, o ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico, o 15 ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanossulfônico, o ácido 3-metacrilamido-2-hidróxi-propanossulfônico, o ácido alilsulfônico e, o ácido metalil-sulfônico (ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfônico), o ácido aliloxibenzenossulfônico, o ácido metaliloxibenzenossulfônico, o ácido 2-hidróxi-3-(2-propenilóxi) propano-sulfônico, o ácido estirenosulfônico, o 20 ácido vinilsulfônico, 3-sulfopropil acrilato, 3-sulfopropil metacrilato, sulfo-metacrilamida, sulfometilmetacrilamida, e sais e ésteres solúveis em água dos ácidos mencionados, sendo dada preferência ao sais alcalino metálicos e alcalino terroso metálicos, especialmente, aos sais de sódio e potássio.

Os monômeros especialmente preferidos (cc) são o ácido 2- 25 acrilamido-2-metil-1-propano sulfônico, o ácido vinil-sulfônico, o ácido metalilsulfônico e o ácido estireno-sulfônico.

Monômeros iônicos ou não iônicos adicionalmente úteis (dd) incluem especialmente os compostos etilenicamente insaturados. O teor de monômeros do grupo (dd) nos copolímeros usados de acordo com a invenção, de preferência, é menor do que 20% em peso com base no copolímero. Os copolímeros (a) usados com preferência, consistem somente de monômeros dos grupos (aa), (bb) e (cc).

Os copolímeros usados de acordo com a invenção, geralmente têm um pH abaixo. Para a mistura com os componentes (a) e (c) e, se apropriado, (d) e (f), a solução de copolímero pode ser usada diretamente ou o pH pode ser ajustado adicionando-se uma base ou um ácido.

Uma faixa preferida de pH para a mistura, geralmente é de 5 a 11, de preferência, de 6 a 10, e mais de preferência, de 6,5 a 9; é mais preferível a de 7 a 8,9.

Quando o pH da solução de copolímero depois da polimerização é menor, ele pode ser aumentado pela adição de base. Bases adequadas para este fim são, por exemplo, hidróxidos e aminas.

Os copolímeros utilizados de acordo com a invenção geralmente têm um valor K de 10 a 150, de preferência, de 10 a 80, e mais de preferência, de 10 a 50 (determinado de acordo com H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Vol. 13, p. 58 a 64 e 71 a 74 (1932); o valor K é medido em um pH de 7 em uma solução aquosa a 1% em peso a 25°C).

Os copolímeros usados de acordo com a invenção, de preferência, são compostos com 10 a 80% em peso, mais de preferência, 20 a 70% em peso do componente (aa), 10 a 60% em peso, mais de preferência, 10 a 55% em peso do componente (bb), e 1 a 50% em peso, mais de preferência, 5 a 30% em peso do componente (cc) e 0 a 10% em peso, mais de preferência, 0 a 5% em peso do componente (dd).

Os copolímeros (a) poderão ser preparados por métodos conhecidos familiares àqueles adestrados na arte.

Os copolímeros (a) de preferência, são preparados por polimerização de radical livre dos monômeros descritos. Além da polimerização a granel, deve ser feita menção, especialmente, à polimerização em solução e emulsão, sendo dada preferência à polimerização em solução.

5 A polimerização, de preferência, é executada em água como um solvente. No entanto, ela também pode ser feita em solventes alcoólicos, especialmente, em álcoois, tais como metanol, etanol e isopropanol, ou em misturas destes solventes com a água.

10 Iniciadores de polimerização adequados são ambos os compostos termicamente e foto-quimicamente de decomposição que formam radicais quando fazem isso.

Entre os iniciadores de polimerização ativáveis termicamente, é dada preferência a iniciadores tendo uma temperatura de decomposição na faixa de 20 a 180°C, especialmente de 50 a 120°C. Exemplos de iniciadores 15 térmicos adequados são compostos peroxo inorgânicos e compostos azo. Estes iniciadores poderão ser utilizados em combinação com compostos redutores, como sistemas iniciais/reguladores. Exemplos de foto-iniciadores adequados são benzofenona, acetofenona, benzoin éteres, benzildialquil quelatos e derivados dos mesmos.

20 É dada preferência à utilização de iniciadores térmicos, a preferência sendo dada a compostos peroxo inorgânicos, especialmente peróxido de hidrogênio, e especialmente, peroxodissulfato de sódio (persulfato de sódio).

25 Se apropriado, poderão também ser utilizados reguladores de polimerização. Os compostos adequados são conhecidos por aqueles adestrados na arte, como por exemplo, os compostos de enxofre, tais como mercapto etanol, 2-etil- hexiltioglicolato, ácido tioglicólico e dodecil-mercaptano.

Quando são utilizados reguladores de polimerização, a sua

quantidade de uso geralmente é de 0,1 a 15% em peso, de preferência, de 0,1 a 5% em peso, e mais de preferência, de 0,1 a 2,5% em peso, com base na soma dos monômeros.

5 A temperatura de polimerização, geralmente é de 30 a 200°C, de preferência, de 50 a 150°C, e mais de preferência, de 80 a 130°C.

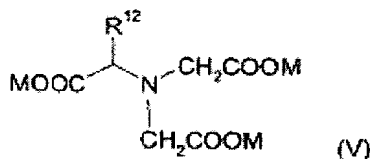
A polimerização, de preferência, é executada sob a proteção de um gás como nitrogênio ou argônio, e pode ser executada na pressão atmosférica, mais de preferência, sendo feita em um sistema fechado sob a pressão autógena que é desenvolvida.

10 Os copolímeros usados de acordo com a invenção, tipicamente, são obtidos na forma de uma solução polimérica que tem um teor de sólidos de 10 a 70% em peso, de preferência, de 25 a 60% em peso.

15 Como o componente (b), as formulações de limpeza da invenção são compostas de um ou mais agentes complexantes de quelato. Os agentes complexantes de quelato são substâncias que formam compostos cíclicos com íons metálicos, um ligando individual ocupando mais de um sítio de coordenação em um átomo central, i.e., sendo pelo menos "bidentato". Neste caso, os compostos normalmente alongados são próximos de formarem anéis através da formação de complexos através de um íon. O número de
20 ligandos ligados depende do número de coordenação do íon central.

De acordo com a invenção, os agentes complexantes (b) usados são escolhidos do grupo consistindo de ácido nitrilo- triacético, ácido etilenodiaminatetracético e derivados do ácido glicina-N,N-diacético, ácido glutâmico-N,N-ácido diacético, iminodissuccinato, hidroximinodissuccinato,
25 S,S- etilenodiaminadissuccinato, ácido aspartico-ácido diacético e sais dos mesmos. Agentes complexantes preferidos (b) são o ácido metilglicinadiacético e os sais dos mesmos.

Os derivados preferidos do ácido glicina-N,N-diacético são os compostos da fórmula geral (V)



na qual

R^{12} é alquila C_1 a C_{12} e

M é um metal alcalino ou amônio.

Nos compostos da fórmula geral (V), M, de preferência, é sódio ou potássio, mais de preferência, sódio.

R^{12} de preferência, é um radical alquila C_{1-6} , mais de preferência, um radical metila ou etila.

O componente (b) usado, é especialmente, de preferência, um sal alcalino metálico do ácido metilglicinadiacético (MGDA). É dada uma preferência muito especial a utilização do sal trissódico do ácido metilglicinadiacético.

A preparação dos derivados do ácido glicina-N,N- diacético (V) é conhecida; ver, por exemplo, a EP-A-0 845 456 e a literatura citada na mesma.

As formulações de limpeza da invenção, de preferência, são compostas de 5 a 45% em peso, mais de preferência, de 10 a 40% em peso (com base na formulação geral) do agentes complexantes (b).

Como o componente (c), as formulações de limpeza da invenção são compostas de tensoativos não iônicos, de preferência, tensoativos não iônicos fracamente espumantes ou com baixa espumação. Estes, de preferência, estão presentes em proporções de 0,1 a 15% em peso, mais de preferência, de 0,25 a 10% em peso.

Os tensoativos não iônicos preferidos são compostos dos tensoativos da fórmula geral (VI)



na qual

R^{13} é um radical alquila linear ou ramificado tendo 6 a 24 átomos de carbono,

R^{14} e R^{15} são diferentes um do outro e cada um deles é hidrogênio ou um radical alquila linear ou ramificado tendo 1-16 átomos de carbono,

R^4 é um radical alquila linear ou ramificado tendo 1 a 8 átomos de carbono e

p e m são cada um deles, independentemente, números inteiros de 0 a 300.

De preferência, p é 1-50 e m é 0-30.

Os tensoativos da fórmula (VI) poderão ser copolímeros aleatórios ou copolímeros em bloco tendo um ou mais blocos.

Além disso, é também possível utilizar-se copolímeros diblocos e multi-blocos formados de óxido de etileno e óxido de propileno, que são disponíveis comercialmente, por exemplo, com o nome Pluronic® (BASF Aktiengesellschaft) ou Tetronic® (BASF Corporation). É igualmente possível utilizar-se produtos de reação de sorbitano ésteres com óxido de etileno e/ou óxido de propileno. Da mesma forma, são adequados os óxidos de amina ou alquil glicosídeos. Uma visão geral de tensoativos não iônicos adequados é apresentada, por exemplo, pela EP-A 851 023 e pela DE-A 198 19 187.

Como o componente (d), as formulações de limpeza da invenção poderão ser compostas de soluções de branqueamento, e se apropriado, ativadores de branqueamento.

As soluções de branqueamento se subdividem em soluções de branqueamento de oxigênio e soluções de branqueamento de cloro. As soluções de branqueamento de oxigênio que encontram uso são, por exemplo, perboratos alcalino metálicos e hidratos dos mesmos, e também percarbonatos alcalino metálicos. As soluções de branqueamento preferidas neste contexto

são perborato de sódio, na forma de mono- ou tetraidrato, percarbonato de sódio ou os hidratos de percarbonato de sódio.

As soluções de branqueamento de oxigênio, que podem ser utilizadas da mesma forma, são persulfatos e peróxido de hidrogênio.

5 As soluções de branqueamento de oxigênio típicas são também perácidos orgânicos, tais como ácido perbenzóico, ácido peróxi-alfa-naftóico, ácido peróxi-laurico, ácido peróxi-esteárico, ácido ftalimidoperoxicapróico, ácido 1,12-diperoxidodecanodióico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico ou ácido 2-decildiperoxibutano-1,4- dióico.

10 Além disso, por exemplo, as soluções de branqueamento de oxigênio seguintes também poderão encontrar uso na formulação de limpeza:

Os ácidos peróxi catiônicos que são descritos, por exemplo, nas patentes US 5.422.028, US 5.294.362 e US 5.292.447;

15 sulfonil peróxi ácidos que são descritos, por exemplo, na patente US 5.039.447.

As soluções de branqueamento de oxigênio são utilizadas em quantidades geralmente de 0 a 30% em peso, de preferência, de 1 a 20% em peso, mais de preferência, de 3 a 15% em peso, com base na formulação de limpeza geral.

20 As soluções de branqueamento e a combinação de soluções de branqueamento de cloro com soluções de branqueamento de peróxido poderão da mesma forma ser utilizadas. As soluções de branqueamento de cloro são, por exemplo, 1,3- dicloro-5,5-dimetilidantoína, N-clorossulfamida, cloramina T, dicloramina T, cloramina B, N,N'-diclorobenzoiluréia, N,N'-
25 dicloro-p-toluenossulfonamida ou tricloroetilamina. As soluções de branqueamento de cloro preferidas são hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, hipoclorito de potássio, e hipoclorito de magnésio, dicloroisocianurato de potássio ou dicloroisocianurato de sódio.

As soluções de branqueamento de cloro são utilizadas em

quantidades geralmente de 0 a 20% em peso, de preferência, de 0,2 a 10% em peso, mais de preferência, de 0,3 a 8% em peso, com base na formulação de limpeza geral.

Além disso, poderão ser adicionadas pequenas quantidades de estabilizantes de branqueamento, por exemplo, fosfonatos, boratos, metaboratos, metasilicatos e ou sais de magnésio.

Os ativadores de branqueamento são compostos que, sob condições de peridrólise dão origem a ácidos peroxo- carboxílicos alifáticos tendo, de preferência, 1 a 10 átomos de carbono, especialmente, de 2 a 4 átomos de carbono, e/ou ácido perbenzóico. Compostos adequados são constituídos de um ou mais grupos N- ou O-acila e/ou grupos benzoíla opcionalmente substituídos, por exemplo, substâncias da classe de anidridos, ésteres, imidas, imidazóis acilados ou oximas. Exemplos de tetraacetiletilenodiamina (TAED), tetraacetilmetilenodiamina (TAMD), tetraacetilglicoruilil (TAGU), tetraacetilexilenodiamina (TAHD), N-acilimidazidas, por exemplo, N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenol sulfonatos acilados, por exemplo, n-nonanoil ou isononanoiloxi benzenossulfonatos (n- e iso-NOBS), pentacetilglicose (PAG), 1,5-dietil-2,2-dioxoexaidro-1,3,5-triazina (DADHT) ou anidrido isatóico (ISA). Da mesma forma, são adequados como ativadores de branqueamento nitrilas quats, como por exemplo, sais de N-metil morfolino-acetonitrila (sais de MMA) ou sais de trimetilamônio-acetonitrila (sais de TMAQ).

De preferência, os ativadores de branqueamento adequados são do grupo consistindo de alquilenodiaminas poliaciladas, mais de preferência, TAED, N-acilimidazidas, mais de preferência, NOSI, fenol sulfonatos acilados, mais de preferência, n- ou iso-NOBS, MMA e TMAQ.

Além disso, as seguintes substâncias poderão encontrar uso, por exemplo, como ativadores de branqueamento, na formulação de limpeza:

Anidridos carboxílicos, como o anidrido ftálico; álcoois

poliidricos acilados, tais como triacetina, e etileno glicol diacetato ou 2,5-diacetóxi-2,5-diidrofurano; os enol ésteres conhecidos da DE-A 196 16 693 e DE-A 196 16 767, e também sorbitol e manitol acetilados e as misturas dos mesmos descritas na EP-A 525 239; derivados acilados de açúcar, especialmente pentaacetilglicose (PAG), pentaacetil-frutose, tetraacetilxilose e octaacetilactose, e também glucamina e gluconolactona N-alquilada, lactamas N-aciladas, por exemplo, N-benzoilcaprolactama, que são conhecidas dos documentos WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 e WO 95/17498.

10 Os acilacetais hidrofílicamente substituídos listados na DE-A 196 16 769 e as acilactamas descritas na DE-A 196 16 770 e na WO 95/14 075 poderão ser utilizadas, assim como as combinações, conhecidas da DE-A 44 43 177, de ativadores convencionais de branqueamento.

15 Os ativadores de branqueamento são utilizados em quantidades geralmente de 0,1 a 10% em peso, de preferência, de 1 a 9% em peso, mais de preferência, de 1,5 a 8% em peso, com base na formulação de limpeza geral.

20 Como o componente (e), as formulações de limpeza da invenção poderão ser constituídas de outros reforçadores. É possível utilizar-se reforçadores solúveis em água e insolúveis em água, cuja finalidade principal consiste na ligação de cálcio e magnésio.

Os reforçadores adicionais utilizados poderão ser, por exemplo:

25 Ácidos carboxílicos de baixo peso molecular e sais dos mesmos, tais como citratos alcalinos metálicos, especialmente citrato trissódico anidro ou diidrato de citrato trissódico, succinatos alcalino metálicos, malonatos alcalino metálicos, sulfonatos de ácido graxo, oxidissuccinato, alquil ou alquenil dissuccinatos, ácidos glucônicos, oxadiacetatos, carboximetiloxissuccinatos, tartarato monossuccinato, tartarato dissuccinato, tartarato monoacetato, tartarato diacetato, ácido α -

hidroxipropiônico;

amidos oxidados, polissacarídeos oxidados;

ácidos policarboxílicos homo- e copoliméricos e sais dos mesmos, tais como o ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, copolímeros de ácido maleico e de ácido acrílico;

polímeros de enxerto de ácidos mono- e/ou dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados sobre monossacarídeos, oligossacarídeos, polissacarídeos, amino-policarboxilatos e ácido poliaspártico;

fosfonatos, tais como ácido 2-fosfono-1,2,4-butano tricarboxílico, amino tri-(ácido metileno fosfônico), 1-hidroxietileno(ácido 1,1-difosfônico), ácido etilenodiaminatetrametilenofosfônico, ácido hexametilenodiaminatetrametilenofosfônico ou ácido dietilenotriaminapentametilenofosfônico;

silicatos, tais como dissilicato de sódio e metassilicato de sódio;

reforçadores insolúveis em água, tais como zeólitos e silicatos de folha cristalina.

Como o componente (f), se apropriado, as formulações de limpeza da invenção são compostas de uma ou mais enzimas. É possível adicionar-se no detergente entre 0 a 8% em peso, de preferência, entre 0 a 5% em peso de enzimas, com base na formulação geral para aumentar o desempenho do detergente ou para assegurar o desempenho de limpeza com a mesma qualidade sob condições suaves. As enzimas usadas mais freqüentemente incluem lipases, amilases, celulasas e proteases. Além disso, é também possível, por exemplo, utilizar-se esterases, pectinases, lactases e peroxidases.

As enzimas poderão ser adsorvidas em substâncias de veículo ou embebidas em substâncias de envelope para protegerem as mesmas da decomposição prematura.

Os detergentes da invenção, são adicionalmente compostos, se apropriado, como o componente (g), de outros aditivos, tais como tensoativos adicionais, catalisadores de branqueamento, veículos alcalinos, inibidores de corrosão, desespumantes, corantes, fragrâncias, cargas, solventes orgânicos e água.

As formulações de limpeza da invenção poderão ainda ser compostas de tensoativos aniônicos, catiônicos, anfotéricos ou zwitteriônicos, de preferência, em uma mistura com tensoativos não iônicos. Os tensoativos aniônicos e zwitteriônicos adequados, são da mesma forma especificados na EP-A 851 023 e na DE-A 198 19 187. Tensoativos catiônicos adequados são, por exemplo, halogenetos de dialquildimetilamônio C_8-C_{16} , halogenetos de dialcóxi- dimetilamônio ou os sais de imidazolínio com um radical alquila de cadeia longa. Tensoativos anfotéricos adequados são, por exemplo, derivados de aminas secundárias ou terciárias, tais como alquil betainas C_6-C_8 , alquil sulfobetainas C_6-C_8 ou óxidos de amina, como óxidos de alquildimetilamina.

Além disso, ou ao invés dos ativadores de branqueamento convencionais listados acima, é também possível estarem presentes nas formulações de limpeza da invenção as sulfoniminas conhecidas da EP-A 446 982 e da EP-A 453 003 e/ou os complexos de metal de transição ou sais de metal de transição promotores de branqueamento, que são conhecidos como catalisadores de branqueamento.

Os compostos de metal de transição úteis incluem, por exemplo, os complexos de manganês, ferro, cobalto, rutênio ou molibdênio-saleno conhecidos da DE-A 195 29 905 e os compostos N-análogos dos mesmos conhecidos da DE-A 196 20 267, os complexos de manganês, ferro, cobalto, rutênio ou molibdênio-carbonila conhecidos da DE-A 195 36 082, os complexos de manganês, ferro, cobalto, rutênio, molibdênio, titânio, vanádio e cobre que têm ligandos tripodes contendo nitrogênio que são descritos na DE-A 196 05 688, os complexos de cobalto, ferro, cobre e rutênio- amina

conhecidos da DE-A 196 20 411, os complexos de manganês, cobre e cobalto descritos na DE-A 44 16 438, os complexos de cobalto descritos na EP A 272 030, os complexos de manganês conhecidos da EP-A 693550, os complexos de manganês, ferro, cobalto e cobre conhecidos da EP-A 392 592, e/ou os complexos de manganês descritos na EP-A 443 651, EP-A 458 397, EP-A 458 398, EP-A 549 271, EP-A 549 272, EP-A 544 490 e na EP-A 544 519. Combinações de ativadores de branqueamento e de catalisadores de branqueamento de metal de transição são conhecidos, por exemplo, da DE-A 196 13 103 é da WO 95/27775.

Os complexos de manganês dinuclear que são compostos de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclo-nonano (TMTACN), por exemplo $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ são da mesma forma adequados como catalisadores de branqueamento efetivos. Estes complexos de manganês são da mesma forma descritos nos documentos mencionados anteriormente.

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

Os catalisadores de branqueamento poderão, onde eles são utilizados, ser usados em quantidades de 0,0001 a 5% em peso, de preferência, de 0,0025 a 1% em peso, mais de preferência, de 0,01 a 0,25% em peso, com base na formulação de limpeza geral.

Como constituintes adicionais (f) da formulação de limpeza, poderão estar presentes veículos alcalinos. Os veículos alcalinos são hidróxidos de amônio e/ou alcalino metálicos, carbonatos de amônio e/ou alcalino metálicos, bicarbonatos de amônio e/ou alcalino metálicos,

sesquicarbonatos de amônio e/ou alcalino metálicos, silicatos de amônio e/ou alcalino metálicos, e/ou metassilicatos alcalino metálicos e misturas das substâncias mencionadas anteriormente, de preferência, sendo utilizados os carbonatos de amônio e/ou alcalino metálicos e os dissilicatos de amônio e/ou alcalino metálicos, especialmente o carbonato de sódio, bicarbonato de sódio ou sesquicarbonato de sódio e dissilicatos de β - e δ - sódio $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Os inibidores de corrosão utilizados poderão, por exemplo, ser protetores de prata do grupo de triazóis, as benzotriazóis, as bisbenzotriazóis, as aminotriazóis, as alquilaminotriazóis e os sais ou complexos de metal de transição. É dada preferência especial à utilização de benzotriazóis e/ou alquilaminotriazóis. Além disso, os agentes contendo cloro ativo que podem reduzir distintamente a corrosão da superfície da prata, com frequência, encontram uso em formulações de limpeza. Nos detergentes isentos de cloro, é dada preferência à utilização de compostos ativos redox orgânicos contendo oxigênio e nitrogênio, tais como fenóis di- e triídricos, por exemplo, hidroquinona, pirocatecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, fluoroglucinol, pirogallol e derivados destas classes de compostos. Os compostos inorgânicos do tipo sal e complexo, tais como os sais de metais de Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co e Ce, com frequência, também encontram utilização. É dada preferência, neste contexto, aos sais de metal de transição que são escolhidos do grupo dos sais e/ou complexos de manganês e/ou cobre, mais de preferência, do grupo de complexos de cobalto(amina), os complexos de cobalto(acetato), os complexos de cobalto(carbonila), os cloretos de cobalto ou manganês, e de sulfato de manganês. Da mesma forma, é também possível utilizar-se compostos de zinco ou compostos de bismuto para evitar a corrosão na louça, especialmente em vidro.

Os óleos parafínicos e óleos de silicone poderão, se apropriado, ser utilizados como desespumantes e para protegerem plásticos e superfícies metálicas. Os desespumantes são utilizados geralmente em

proporções de 0,001% por peso a 5% por peso. Além disso, poderão ser adicionados na formulação de limpeza da invenção, corantes, como por exemplo, o azul patente, conservantes, como por exemplo, Kathon CG, perfumes e outras fragrâncias.

5 Um exemplo de uma carga útil é sulfato de sódio.

As formulações de limpeza da invenção podem ser processadas em qualquer forma desejada. Dependendo da escolha dos outros ingredientes, ambas as composições líquida e sólida podem ser produzidas imediatamente. No caso das composições líquidas, podem ser produzidos
10 detergentes líquidos de máquina de lavar louça com viscosidade de alguns Pas até composições na forma de gel ou mesmo pastas firmes. No caso das composições sólidas, é possível produzir-se composições particuladas, tais como pós, grânulos, extrudados, lascas, grânulos e flocos, ou corpos na forma compacta como blocos ou tabletes, havendo uma preferência distinta pelos
15 últimos, devido à sua aceitação elevada pelo consumidor.

Os tabletes detergentes para máquinas de lavar prato poderão ser comprimidos a partir de uma só pré-mistura e portanto serem produzidos na forma de um tablete com uma fase. No entanto, é também possível comprimir-se uma quantidade de pré-misturas compostas diferentemente em
20 sucessão, o resultado no caso mais simples sendo tabletes com uma estrutura em camadas. Dependendo do número de pré- misturas, são obtidos tabletes com duas camadas, três camadas ou quatro camadas. As camadas diferentes abrem a possibilidade de separação dos ingredientes ativos um do outro, em cujo caso é possível separar-se os ingredientes cuja presença é obrigatória, de
25 acordo com a invenção de um ou de outros ingredientes opcionais, por exemplo, soluções de branqueamento e ativadores de branqueamento.

As formulações de limpeza da invenção poderão ser utilizadas, tanto para o setor doméstico como para o setor comercial, os tipos comerciais de detergentes sendo compostos, por exemplo, de agentes complexantes, tais

como nitrilotriacetato. Com freqüência, ao contrário dos detergentes domésticos, são utilizadas uma solução de hidróxido de sódio ou de hidróxido de potássio como veículos alcalinos. Além disso, as soluções de branqueamento utilizadas, com freqüência, são compostas de cloro, como dicloroisocianurato de sódio.

A invenção é ilustrada em detalhes pelos exemplos.

Exemplos

Abreviaturas utilizadas

AA: ácido acrílico

MA: ácido maleico

IA: ácido itacônico

VA: ácido vinilsulfônico

AMPA: ácido 2-acrilamido-2-metil-2-sulfônico

SC: teor de sólidos

Água VE: água desmineralizada

Valor K: ver acima

Tabela 1: Copolímeros (a) usados de acordo com a invenção

Exemplo	Copolímero (relação de percentagem por peso)	Valor K	SC
1	AA/MA/AMPA 60/20/20	20,2	47
2	AA/MA/VA-Na 65/22/13	20,2	51,5
3	AA/MA/VA-Na 70/23/7	19,5	50,1
4	AA/IA/VA-Na 56/21/23	22,4	54,1
5	AA/IA/VA-Na 66/25/9	22,7	51,4
6	AA/MA/VA-Na 56/30/14	24,5	45,9
7	AA/MA/VA-Na 56/30/14	15,9	41,3
8	AA/MA/VA-Na 38/52/10	14,3	40,1

Exemplos

Exemplo 1:

Em um aparelho piloto agitador de 2 litros com um agitador ancorado e termômetro interno, foram aspergidos 91,2 g de anidrido maleico e 142,5 g de água VE com nitrogênio e agitados a 99°C durante 1 hora. Foram então adicionados 527,3 mg de sulfato de ferro (II).7H₂O e 15 g de água, e

então, dentro de 5 minutos, uma alimentação (1) consistindo de 37,5 g de água CE e 64,9 g de trietanolamina. Posteriormente, dentro de 5 h, foi adicionada uma alimentação (2) consistindo de 322,5 g de ácido acrílico e 100 g de água VE, e foi adicionada a alimentação (3) consistindo de 108 g de ácido 2-acrilamido-2-metil-1- sulfônico e 241,3 g de água VE, e dentro de 6 h, foi adicionada uma alimentação (4) consistindo de 35,9 g de peróxido de hidrogênio (30%) em 120 g de água VE. A mistura da reação é agitada a 99° C por mais 2 h. É obtida uma solução marrom. Teor de sólidos: 47%. Valor K: 20,2 (1% em água)

10 Exemplo 2:

Em um aparelho piloto agitador de 2 litros com agitador ancorado e termômetro interno foram aspergidas 91,2 g de anidrido maleico e 306,1 g de vinil sulfonato de sódio (Golpanol® VS (25%)) com nitrogênio e agitadas a 99°C durante 1 h. São então adicionadas 527,3 mg de sulfato de ferro (II).7H₂O e 15 g de água, e então, dentro de 5 minutos, é adicionada uma alimentação (1) consistindo de 37,5 g de água VE e 64,9 g de trietanolamina. Posteriormente, dentro de 5 h, é adicionada uma alimentação (2) consistindo de 324 g de ácido acrílico e 246,4 g de água VE, e, dentro de 6 h, é adicionada uma alimentação (3) consistindo de 30,5 g de persulfato de sódio em 120 g de água VE. A mistura da reação é agitada a 99°C por mais 2 h. É obtida uma solução amarela. Teor de sólidos: 51,5%. Valor K: 20,2% (1% em água).

Exemplo 3:

Em um aparelho piloto agitador de 2 litros com agitador ancorado e termômetro interno foram aspergidas 91,2 g de anidrido maleico e 153,8 g de vinil sulfonato de sódio (Golpanol® VS (25%)) e 28 g de água VE com nitrogênio e agitadas a 99°C durante 1 h. São então adicionadas 527,3 mg de sulfato de ferro (II).7H₂O e 15 g de água, e então, dentro de 5 minutos, é adicionada uma alimentação (1) consistindo de 37,5 g de água VE e 64,9 g

de trietanolamina. Posteriormente, dentro de 5 h, é adicionada uma alimentação (2) consistindo de 324 g de ácido acrílico e 289,1 g de água VE, e, dentro de 6 h, é adicionada uma alimentação (3) consistindo de 28,3 g de persulfato de sódio em 120 g de água VE. A mistura da reação é agitada a 99°C por mais 2 h. É obtida uma solução amarela. Teor de sólidos: 50,1%. Valor K: 19,5 (1% em água).

Exemplo 4:

Em um aparelho piloto agitador de 2 litros com agitador ancorado e termômetro interno foram aspergidas 121 g de ácido itacônico e 510,2 g de vinil sulfonato de sódio (Golpanol® VS (25,5% em água VE)) com nitrogênio e aquecidas a 99°C. São então adicionadas 527,3 mg de sulfato de ferro (II).7H₂O e 15 g de água. posteriormente, dentro de 5 minutos, é adicionada uma alimentação (1) consistindo de 324 g de ácido acrílico e 79,4 g de água VE, e, dentro de 6 h, é adicionada uma alimentação (2) consistindo de 34,5 g de persulfato de sódio em 160 g de água VE. A mistura da reação é agitada a 99°C por mais 2 h. É obtida uma solução amarela. Teor de sólidos: 54,1%. Valor K: 22,4 (1% em água).

Exemplo 5:

Em um aparelho piloto agitador de 2 litros com agitador ancorado e termômetro interno foram aspergidas 121 g de ácido itacônico e 164,3 g de vinil sulfonato de sódio (Golpanol® VS (25,5%)) e 29,8 g de água VE com nitrogênio e aquecidas a 99°C. São então adicionadas 527,3 mg de sulfato de ferro (II).7H₂O e 15 g de água. Posteriormente, dentro de 5 minutos, é adicionada uma alimentação (1) consistindo de 324 g de ácido acrílico e 210 g de água VE, e, dentro de 6 h, é adicionada uma alimentação (2) consistindo de 29,2 g de persulfato de sódio em 160 g de água VE. A mistura da reação é agitada a 99°C por mais 2 h. É obtida uma solução amarela. Teor de sólidos: 51,4%. Valor K: 22,7 (1% em água).

Exemplo 6:

Em um aparelho piloto agitador de 2 litros com agitador ancorado e termômetro interno foram aspergidas 148,1 g de anidrido maleico e 306,1 g de vinil sulfonato de sódio (Golpanol® VS (25,5% em água VE)) com nitrogênio e agitadas a 99°C durante 1 h. São então adicionadas 24,9 mg de sulfato de ferro (II).7H₂O e 15 g de água, e então, dentro de 5 minutos, é adicionada uma alimentação (1) consistindo de 60 g de água VE e 105,3 g de trietanolamina. Posteriormente, dentro de 5 h, é adicionada uma alimentação (2) consistindo de 324 g de ácido acrílico e 221,4 g de água VE, e, dentro de 6 h, é adicionada uma alimentação (3) consistindo de 17,3 g de persulfato de sódio e 57,7 g de peróxido de hidrogênio (30%) em 162,3 g de água VE. A mistura da reação é agitada a 99°C por mais 2 h. É obtida uma solução amarela. Teor de sólidos: 45,9%. Valor K: 24,5 (1% em água).

Exemplo 7:

Em um aparelho piloto agitador de 2 litros com agitador ancorado e termômetro interno foram aspergidas 179,9 g de anidrido maleico, 2,1 g de ácido fosforoso (50%) e 323,3 g de água VE com nitrogênio e então neutralizadas com uma alimentação (1) consistindo de 293,6 g de NaOH (50%) e aquecidas a 95°C. Posteriormente, dentro de 4 h, é adicionada uma alimentação (2) consistindo de 132,1 g de ácido acrílico e 136,4 g de vinil sulfonato de sódio (Golpanol® VS (25%)), e uma alimentação (3) consistindo de 259,6 g de bissulfito de sódio, e, dentro de 4,25 horas, uma alimentação (4) consistindo de 17,3 g de persulfato de sódio e 155,7 g de água VE. Posteriormente, a mistura da reação é agitada a 95°C durante 1 h. Depois do resfriamento, a mistura da reação é então ajustada para um pH de 7,2 com solução de hidróxido de sódio. É obtida uma solução clara marrom. Teor de sólidos: 41,3%. Valor K: 15,9 (1% em água)

Exemplo 8:

Em um aparelho piloto agitador de 2 litros com agitador ancorado e termômetro interno foram aspergidas 174,6 g de anidrido maleico,

2,1 g de ácido fosforoso (50%) e 159,7 g de água VE com nitrogênio e então neutralizadas com uma alimentação (1) consistindo de 285,1 g de NaOH (50%) e aquecidas a 101 - 104°C. Posteriormente, dentro de 5 h, foi adicionada uma alimentação (2) consistindo de 128,3 g de ácido acrílico e 128,3 g de água VE, e uma alimentação (3) consistindo de 261,9 g de bissulfito de sódio, e, dentro de 3 h, foi adicionada uma alimentação (4) consistindo de 185,4 g de vinil sulfonato de sódio (Golpanol® VS (25%)), e, dentro de 5,24 horas, uma alimentação (5) consistindo de 17,5 g de persulfato de sódio e 157,2 g de água VE. Posteriormente, a mistura da reação foi agitada a 101 - 104°C durante 1 hora. Depois do resfriamento, a mistura da reação foi então ajustada para um pH de 7,2 com solução de hidróxido de sódio. Foi obtida uma solução marrom clara. Teor de sólidos: 40,1%. Valor K: 14,3 (1% em água)

Exemplos de utilização

Para testar as combinações da invenção de copolímeros e agentes complexantes, foram utilizadas as seguintes formulações (Tabela 2):

Tabela 2

Ingredientes	Formulação [% por peso]
Sal sódico do ácido metilglicinadiacético	21,8
Citrato de sódio 2H ₂ O	10,9
Carbonato de sódio	34,9
Dissilicato de sódio (xNa ₂ O _y .SiO ₂ ; x/y = 2,65; 80% concentrado)	5,5
Percarbonato de sódio (Na ₂ CO ₄ .1,5H ₂ O)	10,9
Tetraacetilenodiamina (TAED)	3,3
Tensoativo não iônico de baixa espumação com base em alcóxilatos de álcool graxo	5,5
Copolímero	5,5

* o número em % por peso é baseado em cada caso na formulação mencionada. O copolímero, em cada caso, é calculado com um teor ativo de 100%

O teste foi feito nas condições de teste abaixo:

Máquina de lavar: Miele G 1140 SC

Ciclos de lavagem: dois ciclos de lavagem, 55°C normal (sem pré-lavagem)

Louça: facas (facas de mesa WMF Berlin, monobloco) e tombamento de vidro (Matador, Ruhr Kristal); lastro de pratos: seis pratos de sobremesa negros, pratos plásticos (Kayser SAN plates)

Temperatura de enxágüe: 65°C

Dureza da água: 25° dH (correspondendo a 445 mg de CaCO₃ /kg)

Em algumas das experiências, em cada caso, foram introduzidas 50 g de sujeira de lastro IKW, de acordo com o SÖFW-Journal, 124, 14/98, p. 1029, na máquina de lavar louça no início da experiência.

A louça foi avaliada 18 h depois da limpeza através de uma avaliação visual em uma caixa de luz que tinha um revestimento negro, um ponto de luz alógena e placa perfurada, utilizando uma escala de 10 (muito boa) a 1 (muito pobre). A marca mais elevada de 10 corresponde à superfícies isentas de filme e de gotas; nas marcas < 3, são discerníveis filmes e gotas na iluminação normal da sala e são portanto consideradas como sujeitas a objeção.

Os resultados das experiências de lavagem são resumidos na tabela 3 abaixo.

Tabela 3:

Exemplo	Avaliação	
	Facas	Copos
1	7,1	7,4
2	7,4	7,1
3	4,5	5,4
4	5	4,4
5	3,3	5,1
6	3,8	4
7	5	5
8	5,3	4,5

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação de limpeza para máquina de lavar louça, caracterizada pelo fato de ser composta de

a) 1 a 20% em peso de um ou mais copolímeros consistindo
5 em monômeros

aa) 5 a 80% em peso de um ou mais ácidos monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados ou os sais dos mesmos, e

bb) 5 a 60% em peso de um ou mais ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados ou os sais ou anidridos dos mesmos, e

10 cc) 1 a 50% em peso de um ou mais monômeros contendo grupos de ácido sulfônico ou os sais dos mesmos;

b) 1 a 50% em peso de um ou mais agentes complexantes do grupo de derivados do ácido glicina-N,N-diacético, ácido glutâmico-N,N-ácido diacético, iminodissuccinato, hidróxi- iminodissuccinato, S,S-etilenodiaminadissuccinato, ácido aspartico-ácido diacético e sais dos
15 mesmos;

c) 1 a 15% em peso de tensoativos não iônicos;

d) 0 a 30% em peso de soluções de branqueamento, e se apropriado, ativadores de branqueamento;

20 e) 0 a 60% em peso de outros reforçadores;

f) 0 a 8% em peso de enzimas e

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

2. Formulação de limpeza, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato dos monômeros (aa) usados serem ácidos monocarboxílicos da fórmula (I)



na qual R^1 , R^2 , R^3 são cada um deles, independentemente, H, um radical alquila de cadeia linear ou ramificada tendo 1 a 12 átomos de carbono ou um radical alquenila mono- ou poli-insaturado, de cadeia linear ou ramificada tendo 2 a 12 átomos de carbono, os últimos dois radicais sendo não substituídos ou substituídos, e os sais solúveis em água dos mesmos.

3. Formulação de limpeza, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato dos ácidos monocarboxílicos monoetilenicamente insaturados (aa) serem escolhidos do grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico e ácido vinilacético.

4. Formulação de limpeza, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato do monômero (bb) usado ser um ou mais ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados da fórmula geral (II) ou (III)



onde

R^4 e R^5 são cada um deles, independentemente, H, ou um radical alquila de cadeia linear ou ramificada, tendo 1 a 20 átomos de carbono e sendo não substituído ou substituído, e onde, na fórmula (II) ou (III), os dois radicais R^4 , R^5 em conjunto poderão também formar um radical alquilenos tendo 3 a 20 átomos de carbono, e

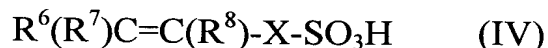
n é um número inteiro de 0 a 5,

ou os anidridos e os sais solúveis em água dos mesmos.

5. Formulação de limpeza, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato dos monômeros (bb) serem escolhidos do grupo de ácido maleico, ácido fumárico, ácido metil fumárico, ácido metil maleico, ácido dimetil maleico e seus anidridos cíclicos, ácido metileno malônico e ácido itacônico.

6. Formulação de limpeza, de acordo com qualquer das

reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato dos monômeros contendo o ácido sulfônico (cc) utilizados são aqueles da fórmula (IV)



na qual

5 R^6 , R^7 e R^8 são cada um deles, independentemente, H um radical alquila de cadeia linear ou ramificada tendo 1 a 12 átomos de carbono, um radical alquenila mono- ou poli- insaturado de cadeia linear ou ramificada, tendo 2 a 12 átomos de carbono, os últimos dois radicais sendo não substituídos ou substituídos por um ou mais grupos $-NH_2$, $-OH$ ou $-COOH$, ou $-COOH$ ou $-COOR^9$, ou

10 R^6 é também XSO_3H ;

R^9 é um radical de hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada, saturado ou insaturado, tendo 1 a 12 átomos de carbono;

X é uma ligação simples, $-(CH_2)_n-$ onde $n = 1$ a 4, fenileno, $-CH_2-O$ -fenileno, $-CH_2-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $-COO-(CH_2)_k-$ onde $k = 1$ a 6, 15 $-CO-NH-$, $-CO-NH-CR'R''-(CH_2)_m-$ onde $m = 0$ a 3 ou

$-CO-NH-CH_2-CH(OH)-CH_2-$;

R' é $-H$, $-CH_3$ ou $-C_2H_5$ e

R'' é $-H$ ou $-CH_3$,

ou os sais solúveis em água dos mesmos.

20 7. Formulação de limpeza, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato dos monômeros contendo ácido sulfônico serem escolhidos do grupo do ácido 1-acrilamido-1-propanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-propanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanossulfônico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanossulfônico, ácido alilsulfônico, ácido 25 metalilsulfônico (ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfônico), ácido aliloxibenzenossulfônico, o ácido metaliloxibenzenossulfônico, ácido 2-hidróxi-3-(2-propenilóxi)propanossulfônico, o ácido estirenosulfônico, ácido

vinilsulfônico, 3-sulfopropil acrilato, 3-sulfopropil metacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida, e os sais e ésteres solúveis em água dos ácidos mencionados.

5 8. Uso de uma combinação de copolímeros (a) e de agentes complexantes (b) como definida em qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de ser empregado em formulações de limpeza para máquina de lavar louça.

10 9. Uso de uma combinação de copolímeros (a) e de agentes complexantes (b) como definidos em qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de se destinar a um aditivo de inibição de filme em formulações de limpeza para máquina de lavar louça.

10. Processo para limpeza de louça em máquina, caracterizado pelo fato de que as louças são contatadas com uma formulação de limpeza como definida em qualquer das reivindicações 1 a 7.

RESUMO

“FORMULAÇÃO DE LIMPEZA PARA MÁQUINA DE LAVAR LOUÇA, USO DE UMA COMBINAÇÃO DE COPOLÍMEROS E DE AGENTES COMPLEXANTES, E, PROCESSO PARA LIMPEZA DE LOUÇA EM MÁQUINA”

Uma formulação de limpeza para máquina de lavar louça, composta de: a) 1 a 20% em peso de um ou mais copolímeros, obteníveis por polimerização de aa) 5 a 80% em peso de um ou mais ácidos com um só carbono monoetilenicamente insaturados ou os sais dos mesmos, bb) 5 a 60% em peso de um ou vários ácidos com dois carbonos monoetilenicamente insaturados ou os sais ou os anidridos dos mesmos, cc) 1 a 50% em peso de um ou mais monômeros contendo ácido sulfônico ou os sais do mesmo, e dd) 0 a 70% em peso de outros monômeros iônicos ou não iônicos: b) 1 a 50% em peso de um ou mais agentes complexantes do grupo consistindo de ácido nitrilotriacético, ácido etilenodiaminatetracético, ácido glicina-N,N-diacético, ácido glutâmico-N,N-ácido diacético, aminodissuccinato, hidroxiiiminodissuccinato, ácido S,S-etilenodiamina-dissuccinato aspártico-ácido diacético, e os sais dos mesmos:

c) 1 a 15% em peso de tensoativos não iônicos; d) 0 a 30% em peso de soluções de branqueamento e opcionalmente ativadores de branqueamento: e) 0 a 60% em peso de um ou mais aditivos adicionais, tais como tensoativos aniônicos ou zwitteriônicos, catalisadores de branqueamento, veículos alcalinos, inibidores de corrosão, anti-espumantes, corantes, fragrâncias, cargas, solventes orgânicos e água.