



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

(21) **PI0610944-6 A2**

(22) Data de Depósito: 01/05/2006
(43) Data da Publicação: 03/08/2010
(RPI 2065)



* B R P I O 6 1 0 9 4 4 A 2 *

(51) Int.Cl.:
C11D 3/20
C11D 1/72
C11D 1/825
C11D 1/83

(54) Título: **PROCESSO PARA INCORPORAÇÃO DE ATÉ 2% DE ANTIOXIDANTE EM UMA FORMULAÇÃO DETERGENTE GRANULAR, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO DETERGENTE GRANULAR PARA LAVAGEM DE ROUPA**

(30) Prioridade Unionista: 03/06/2005 GB 0511313.9

(73) Titular(es): UNILEVER N.V

(72) Inventor(es): Andrew Paul Chapple, Bastiaan Domburg, Renee Boerefijn

(74) Procurador(es): Atem e Remer Asses Consult Prop Int Ltda

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006004345 de 01/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/128554 de 07/12/2006

(57) Resumo: Processo para incorporação de até 2 % de antioxidante em uma formulação detergente granular compreendendo pelo menos 5 % de tensoativo orgânico, incluindo as etapas de (a) dissolver o antioxidante em um tensoativo orgânico selecionado do grupo que compreende tensoativo aniônico, tensoativo não-iônico e misturas dos mesmos, com a condição de que o tensoativo orgânico contenha menos de 5 % em peso, de preferência menos de 3 % em peso de sabão e do modo mais preferido seja isento de sabão; e (b) adicionar a solução formada na etapa (a) à formulação detergente, e uso da composição detergente granular para lavagem de roupa para conferir uma melhor deposição do antioxidante sobre borracha durante o processo de lavagem.



“PROCESSO PARA INCORPORAÇÃO DE ATÉ 2 % DE ANTIOXIDANTE EM UMA FORMULAÇÃO DETERGENTE GRANULAR, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO DETERGENTE GRANULAR PARA LAVAGEM DE ROUPA”

5 A presente invenção está relacionada a processo para a incorporação de um antioxidante a uma composição detergente granular, e em especial à incorporação de BHT a uma composição detergente granular para lavagem de roupa.

10 O BHT (2,6 diterc-butil-4-metil fenol) é um antioxidante. Os antioxidantes, tais como BHT ou galato de propila, são adicionados às formulações detergentes para lavagem de roupa para reduzir ou evitar os efeitos dos processos de oxidação. Esses efeitos podem se manifestar durante a armazenagem ou durante o uso da formulação. Os exemplos de efeitos indesejáveis de processos de oxidação são: mau odor, descoloração,
15 degradação do perfume, desativação de ingredientes tais como alvejantes, tensoativos, enzimas, e alteração das propriedades de materiais à base de borracha.

Os antioxidantes são proporcionados usualmente na forma de sólidos não-dispersáveis, insolúveis em água. Isto apresenta um problema
20 caso deles precisarem ser dispersados de forma eficiente no líquido de lavagem, com a finalidade de proteger os tecidos dos efeitos da oxidação. O BHT é solúvel em etanol. O uso de etanol em uma formulação detergente não é ideal por causa da volatilidade do etanol.

Um processo utilizado para incorporar BHT em composições
25 detergentes para lavagem de roupa é co-formular o mesmo com um perfume. No entanto, isto é uma restrição na fabricação devido à relação fixa de antioxidante para perfume em tal componente, o que torna difícil variar o nível de um ingrediente de forma independente do outro. Esta relação fixa resulta ou em uma superdosagem de um dos ingredientes ou em um número

maior de matérias primas de ingredientes para misturar que possuem diferentes relações e necessitam ser armazenados. Ela apresenta também um impacto nos tipos de perfume que podem ser usados para evitar uma possível interação do perfume com o antioxidante; por exemplo, o BHT produz uma
5 descoloração indesejável com alguns perfumes na armazenagem. A combinação de antioxidante e perfume, desta maneira, poderá causar também problemas na obtenção de novas fontes de perfume. É portanto desejável a procura de outras maneiras para incorporar antioxidantes, em especial o BHT, em formulações detergentes para lavagem de roupa.

10 No WO 2005054422, o Tinogard® (um derivado de BHT) é incorporado em uma formação de detergente para reduzir o mau odor. O Tinogard® é adicionado à formulação pela pré-mistura com um zeólito.

No WO 9606151 o BHT foi adicionado a uma formulação PAS por dois processos alternativos. No processo preferido, o BHT foi
15 adicionado ao pó base em um misturador/granulador de alta velocidade, na como uma mistura tensoativo não-iônico/sabão/ BHT. No segundo método, alternativo, ele foi pós-dosado na forma de pó. Foi ainda sugerido adicionar uma dispersão ou uma solução de antioxidante ao pó base pela dissolução ou dispersão do mesmo em um tensoativo não-iônico. De modo alternativo, o
20 método de pós-dosagem poderá ser adaptado para formar grânulos em um material de veículo, junto com um aglutinante. Não há uma sugestão para pós-dosagem na variante não-iônica. Este pedido de patente diz respeito ao problema relacionado à prevenção da oxidação do PAS em temperaturas elevadas, durante a produção. Assim sendo, a preferência em adicionar o
25 antioxidante ao pó base e pós-dosar após o antioxidante, se acha presente.

Na EP 1302442, uma composição detergente líquida, contendo peróxido de hidrogênio, é estabilizada pela adição de aminas estericamente impedidas. As composições poderão conter tensoativo, sendo que, em um exemplo comparativo, é usado o BHT. Ele é adicionado à composição líquida

dissolvido em um tensoativo não-iônico (um C₁₃₋₁₅ álcool graxo etoxilado com uma média de 7 moles de óxido de etileno). A quantidade de tensoativo não-iônico adicionada é de 0,5 % em peso, de toda a composição, para suprir 0,02 % em peso de BHT. Assim sendo, a carga de BHT no tensoativo não-iônico é de 4 % em peso.

De acordo com a presente invenção, um processo para a incorporação de até 2 % de antioxidante, em uma formulação de detergente granular, compreendendo pelo menos 5 % de tensoativo orgânico, inclui as etapas de:

- 10 a) dissolver o antioxidante em um tensoativo orgânico selecionado do grupo que compreende, tensoativo aniônico, tensoativo não-iônico e misturas dos mesmos, com a condição de que o tensoativo orgânico contenha menos de 5 % em peso, sendo de preferência menos de 3 % em peso, de sabão, ou seja do modo mais preferido, isento de
- 15 sabão; e
- b) adicionar a solução formada na etapa a) à formulação detergente.

O tensoativo orgânico é, de preferência, isento de água e altamente saturado. O tensoativo orgânico, usado na etapa a) compreende, vantajosamente, menos de 1 % de água livre, e ainda mais, ele não contém, de

20 modo desejável, não-saturação etilênica.

Mais preferivelmente, o tensoativo é aniônico ou não-iônico. Os tensoativos não-iônicos são os mais preferidos devido ao fato desses tensoativos se acharem comumente disponíveis na forma isenta de água. Os álcoois graxos etoxilados são a classe preferida de tensoativos não-iônicos por

25 causa da sua capacidade em dissolver até 40 % em peso do antioxidante, em particular o BHT. É vantajoso dissolver pelo menos 20 % em peso de antioxidante no tensoativo de tal modo que, para obter uma carga típica de 0,02 % em peso de antioxidante na composição detergente granular, é necessário adicionar tão pouco quanto 0,05 e, tipicamente, cerca de 0,1 % em

peso de tensoativo orgânico ao pó, na etapa de incorporação. O tensoativo não-iônico possui, de preferência, de 5 a 40 unidades de óxido de etileno. Ele possui ainda, de preferência, de 8 a 45 átomos de carbono na sua cadeia principal.

5 A relação de tensoativo para antioxidante, na etapa a), se acha na faixa de 1000:1 a 1:1, sendo de preferência de 10:1 a 2:1.

O antioxidante é selecionado, de preferência, do grupo que compreende BHT e galato de propila, e do modo mais preferido, de BHT.

10 O tensoativo orgânico poderá ser pré-aquecido para auxiliar na dissolução do antioxidante.

Ao longo desta especificação, as referências a antioxidantes incluem também os seqüestrantes de radicais livres, exceto onde o contexto tornaria isto impossível.

15 Os seqüestrantes de radicais livres apropriados para uso aqui incluem os bem conhecidos benzenos mono- e diidróxi substituídos e seus análogos, alquil e aril carboxilatos e as misturas dos mesmos. Os preferidos desses seqüestrantes de radicais livres, para uso aqui, incluem di-terc-butil hidróxi tolueno (BHT), hidroquinona, di-terc-butil hidroquinona, mono-terc-butil hidroquinona, terc-butil anisol, ácido benzóico, ácido tolúico, catecol, t-
20 butil catecol, benzilamina, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidróxi-5-t-butilfenil) butano, n-propil-galato e misturas dos mesmos, sendo altamente preferido o di-terc-butil hidróxi tolueno. Esses seqüestrantes de radicais, tal como o N-galato de propila, podem estar comercialmente disponíveis da Nipa Laboratories, com a
25 marca registrada Nipanox S1®. Os seqüestrantes de radicais, quando usados, estão presentes aqui, tipicamente, em quantidades que variam de até 10 %, e de preferência de 0,001 % a 0,5 % em peso, da composição total.

As composições produzidas de acordo com a invenção podem compreender antioxidantes adicionais ou misturas dos mesmos.

Os antioxidantes adicionais apropriados, a serem usados aqui,

incluem ácidos orgânicos tais como ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido tartárico, ácido adípico e ácido sórbico, ou aminas tal como a lecitina, ou amino ácidos tais como glutamina, metionina e cisteína, ou ésteres tais como ascorbil palmitato, ascorbil estearato e trietil citrato, ou misturas dos mesmos.

- 5 Os antioxidantes preferidos para uso aqui são, ácido cítrico, ácido ascórbico, ascorbil palmitato, lecitina, ou misturas dos mesmos.

Este processo de fabricação tem mostrado possuir o benefício de melhorar a eficácia do antioxidante. Assim sendo, ele pode ser usado em um nível mais baixo para obter a mesma eficácia, ou ele pode ser usado no
10 mesmo nível para obter uma proteção ainda melhor dos ingredientes detergentes e da lavagem.

Além disso, uma vez que o antioxidante pode ser dissolvido com facilidade no tensoativo durante o processo de fabricação da formulação detergente, não existe mais a restrição de ser necessário possuir dois
15 componentes, tais como perfume e antioxidante, em uma relação fixa. A única restrição é que deverá haver suficiente tensoativo na formulação para dissolver todo o antioxidante. Tipicamente, para o tensoativo não-iônico, o nível mínimo é de 2:1 em peso de excesso em relação ao antioxidante, embora seja possível dissolver até 40 % em peso de BHT em alguns tensoativos. É
20 preferido para o tensoativo ser selecionado daqueles já presentes na formulação. No entanto, um tensoativo adicional poderá ser empregado também. A incorporação do BHT por dissolução em não-iônico tem sido achada como produzindo uma proteção particularmente boa para materiais à base de borracha, de sistemas de oxidação catalisada, durante a lavagem.

25 De acordo com um segundo aspecto da invenção, é proporcionado o uso de um detergente granular para lavagem de roupa compreendendo um antioxidante dissolvido em tensoativo não-iônico etoxilado, para conferir uma deposição melhorada do antioxidante sobre a borracha durante o processo de lavagem.

Um processo preferido, para fabricação de uma formulação detergente em pó, é adicionar o antioxidante em um tensoativo não-iônico, pela pulverização dessa mistura sobre o pó, enquanto o pó está sendo misturado. Um misturador tipo tambor ou outro processo apropriado poderá ser usado para levar a efeito este método de incorporação. Outros misturadores alternativos apropriados incluem leitos fluidizados e misturadores de duplo-cone.

A formulação do detergente para lavagem de roupa, granular, ou em pó, não é limitada: desde que ela contenha tensoativo orgânico. Ela poderá compreender misturas de tensoativos orgânicos tais como tensoativos aniônicos e não-iônicos. Ela poderá compreender reforçadores e outros ingredientes encontrados comumente em formulações detergentes em pó. A composição poderá ser de densidade a granel baixa, média ou alta, e poderá ser produzida por qualquer processo conhecido nesta tecnologia.

A invenção será agora descrita ainda mais tendo como referência os exemplos não-limitantes a seguir.

Exemplo 1

BHT foi dissolvido em um tensoativo não-iônico de C₁₃₋₁₅ álcool graxo etoxilado com uma média de 7 moles de óxido de etileno. Foi achado possível dissolver até 40 % em peso de BHT no tensoativo orgânico. Em uma variante deste procedimento, foi achado possível dissolver facilmente 30 % em peso do antioxidante no tensoativo não-iônico Synperonic AO5.

Exemplo 2

Uma solução a 30 % em peso de BHT em um tensoativo não-iônico conforme descrito no exemplo 1, foi pulverizada, em um misturador tipo tambor, sobre uma composição detergentes granular, reforçada com fosfato, contendo LAS como tensoativo aniônico, em uma quantidade de modo a proporcionar 0,02 % em peso de BHT no detergente granular

acabado. Pelo fato de tão pouco tensoativo não-iônico ter sido adicionado, deste modo, não houve necessidade para qualquer operação de processo adicional.

Exemplo 3

5 Controle A: Pó para lavagem de roupa sem BHT
 Controle B: Pó para lavagem de roupa com 0,02 % de BHT
 adicionado em perfume

 Exemplo 4: Pó para lavagem de roupa com 0,02 % de BHT
 adicionado em tensoativo não-iônico como descrito no exemplo 2.

10 O BHT foi fornecido pela Fluka.

 Dois testes foram conduzidos.

Teste 1

 Neste teste, foi investigado o efeito do método de incorporação
 do BHT através da quantidade de BHT encontrada no líquido de lavagem.
 15 Este teste indica quão bem a composição armazena e em seguida dispersa o
 BHT na solução. A análise é feita por meio de ABTS. Em cada caso, o líquido
 de lavagem é produzido usando água 6FH. Os tempos de reação para ABTS
 de 15 minutos nas soluções foram os utilizados.

 Os resultados estão mostrados na tabela 1 abaixo:

20

Tabela 1

Ex	% BHT Nominal	Dose de produto g/l	% Recuperado		
			5 min	10 min	20 min
A	0	8	0	0	0
B	0,2	8	0	48	47
4	0,02	8	63	>98	>98

 A comparação da rota com perfume (B) com a rota não-iônica
 (4) mostra uma muito melhor disponibilidade do BHT no lavado quando
 adicionado por meio do não-iônico. NB que devido às restrições de
 solubilidade, o % em peso de BHT no perfume poderia ser de somente cerca
 25 de 6 % em peso, no máximo. Assim sendo, a quantidade de pulverização
 necessitaria ser muito maior para o exemplo B que para o exemplo 4.

Teste 2

Para este teste, as formulações usadas para o Teste 1 foram usadas para lavar materiais à base de borracha, oito vezes cada um. O BHT foi então extraído do material para ver quanto tinha sido absorvido ou depositado durante as 8 lavagens, usando o valor para o Exemplo A como a linha base. Os resultados estão fornecidos na Tabela 2.

Tabela 2

Ex	mMol de BHT/kg
A	0
B	0
4	+0,4

Pode ser visto que o processo mais efetivo para incorporação é o processo de acordo com a invenção – exemplo 4. O uso do processo com perfume é, claramente, não tão eficaz quanto o uso de tensoativo não-iônico.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para incorporação de até 2 % de antioxidante em uma formulação detergente granular compreendendo pelo menos 5 % de tensoativo orgânico, caracterizado pelo fato de que inclui as etapas de

- 5 c) dissolver o antioxidante em um tensoativo orgânico selecionado do grupo que compreende tensoativo aniônico, tensoativo não-iônico e misturas dos mesmos, com a condição de que o tensoativo orgânico contenha menos de 5 % em peso, de preferência menos de 3 % em peso de sabão e do modo mais preferido seja isento de sabão; e
- 10 d) adicionar a solução formada na etapa (a) à formulação detergente.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tensoativo orgânico usado na etapa (a) compreende menos de 1 % de água livre.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou na
15 reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o tensoativo orgânico usado na etapa (a) não contém não-saturação etilênica.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o tensoativo orgânico é um tensoativo não-iônico.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado
20 pelo fato de que o tensoativo não-iônico possui de 5 a 40 unidades de óxido de etileno.

6. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o tensoativo não-iônico possui de 8 a 45 átomos de carbono na sua cadeia principal.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações
25 precedentes, caracterizado pelo fato de que o tensoativo orgânico é aquecido para dissolver o antioxidante.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que o antioxidante é selecionado do

grupo que compreende BHT e galato de propila, e de preferência BHT.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que a relação de tensoativo para antioxidante na etapa (a) se acha na faixa de 1000:1 a 1:1, e de preferência de 10:1 a 2:1.

10. Uso de uma composição detergente granular para lavagem de roupa, caracterizado pelo fato de que compreende um antioxidante dissolvido em tensoativo não-iônico etoxilado para conferir uma deposição melhorada do antioxidante sobre borracha durante um processo de lavagem.

RESUMO

5 “PROCESSO PARA INCORPORAÇÃO DE ATÉ 2 % DE ANTIOXIDANTE EM UMA FORMULAÇÃO DETERGENTE GRANULAR, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO DETERGENTE GRANULAR PARA LAVAGEM DE ROUPA”

10 Processo para incorporação de até 2 % de antioxidante em uma formulação detergente granular compreendendo pelo menos 5 % de tensoativo orgânico, incluindo as etapas de (a) dissolver o antioxidante em um tensoativo orgânico selecionado do grupo que compreende tensoativo
15 aniônico, tensoativo não-iônico e misturas dos mesmos, com a condição de que o tensoativo orgânico contenha menos de 5 % em peso, de preferência menos de 3 % em peso de sabão e do modo mais preferido seja isento de sabão; e (b) adicionar a solução formada na etapa (a) à formulação detergente, e uso da composição detergente granular para lavagem de roupa para conferir
uma melhor deposição do antioxidante sobre borracha durante o processo de lavagem.