



(11) *Número de Publicação:* PT 876460 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C11D003/37 A C11D001/825 B

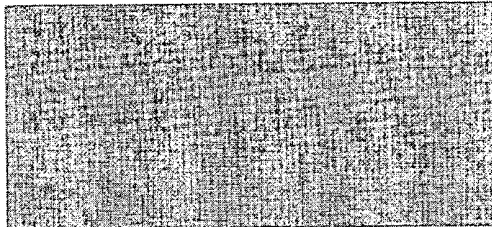
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) Data de depósito: 1996.11.28	(73) Titular(es): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN HENKELSTRASSE 67 40589 DUSSELDORF-HOLTHAUSEN DE
(30) Prioridade: 1995.12.07 DE 19545630	
(43) Data de publicação do pedido: 1998.11.11	(72) Inventor(es): EVA KIEWERT DE RAINER JESCHKE DE KATICA BOCARAC DE HERBERT FISCHER DE HORST-DIETER SPECKMANN DE
(45) Data e BPI da concessão: 2001.01.17	(74) Mandatário(s): AMÉRICO DA SILVA CARVALHO RUA CASTILHO 201 3º AND. ESQ. 1070 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PRODUTO DE LIMPEZA PARA SUPERFÍCIES DURAS

(57) *Resumo:*

PRODUTO DE LIMPEZA PARA SUPERFÍCIES DURAS



Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA
 Telef.: 21 888 51 51 / 2 / 3
 Linha azul: 808 200 689
 Fax: 21 887 53 08 - 886 00 66
 E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



INSTITUTO NACIONAL
 DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 MINISTÉRIO DA ECONOMIA

FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. <input checked="" type="checkbox"/>	MOD. UTI. <input type="checkbox"/>	MOD. IND. <input type="checkbox"/>	DES. IND. <input type="checkbox"/>	TOP. SEMIC. <input type="checkbox"/>	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º 876460 (11)		N.º Objectos <input type="checkbox"/>		N.º Desenhos <input type="checkbox"/>	
DATA DO PEDIDO ___/___/___ (22)					
REQUERENTE (71) (NOME E MORADA) HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, alemã, industrial e comercial, com sede em Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf-Holthausen, ALEMANHA CÓDIGO POSTAL [][][][][][]					
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) RAINER JESCHKE, LUDWIG SCHIEFERSTEIN, KATICA BOCARAC, PAUL BIRNBRICH, HERBERT FISCHER, RAINER KADE, EVA KIEWERT, DIETER NICKEL, HORST-DIETER SPECKMANN, JUAN-CARLOS WUHRMANN					
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)			FIGURA (para interpretação do resumo)		
DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO			
07-12-95	ALEMANHA	19545630			
EPÍGRAFE (54) "PRODUTO DE LIMPEZA PARA SUPERFÍCIES DURAS"					
RESUMO (max. 150 palavras) (57)					

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBRADAS

SERVIÇO DE REGISTO E MARCA DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 INPI - INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 MINISTÉRIO DA ECONOMIA

8 46 460,

W. J. J. J.

DESCRIÇÃO

"PRODUTO DE LIMPEZA PARA SUPERFÍCIES DURAS"

A presente invenção refere-se à utilização de polímeros catiónicos como compostos para a remoção de nódoas em produtos de limpeza para superfícies duras. Além disso, a invenção refere-se a produtos de limpeza para superfícies duras, que contêm estes polímeros catiónicos como compostos para a remoção de nódoas.

Para a limpeza de superfícies duras que surgem na manutenção do lar e no sector industrial são utilizados diversos produtos de limpeza, que se distinguem tanto na concentração das substâncias de limpeza e na sua forma de apresentação, por exemplo, concentrados, detergentes para pulverização, géis ou pós, como também no pH, por exemplo, detergentes ácidos, neutros e alcalinos. Quanto aos produtos de limpeza, trata-se essencialmente de soluções aquosas de meios tensioactivos, que podem conter como aditivos estruturantes, dissolventes solúveis em água, auxiliares de dissolução, substâncias abrasivas solúveis em água, etc. Para se poderem satisfazer as exigências dos consumidores, estes produtos de limpeza devem ser eficazes em relação a todos os tipos de nódoas que apareçam.

Para além disso, será desejável que o produto de limpeza contenha componentes que facilitem a remoção de nódoas na segunda utilização e nas utilizações subsequentes do produto. Esses componentes são designados por compostos removedores de nódoas. Trata-se, predominantemente, nestes casos, de compostos poliméricos. Estes polímeros actuam sobre a superfície dos objectos a limpar por forma a influenciarem positivamente a remoção das nódoas na segunda e em todas as outras operações de limpeza. Actuam de tal modo, que, na primeira acção de limpeza, têm uma determinada tendência (substantividade) para se depositarem sobre as superfícies limpas e, deste modo, modificarem as suas propriedades de superfície. Os polímeros, nestas condições,

W. J. ...

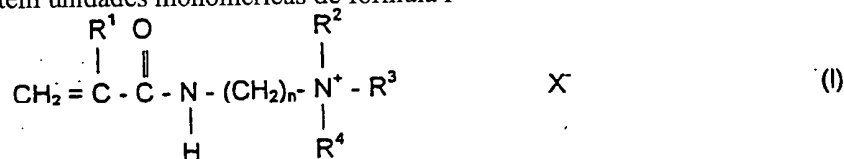
não formam uma película duradoura, mas, pelo contrário, em certas circunstâncias podem ser de novo eliminados muito facilmente com soluções aquosas, por exemplo, nas lavagens subsequentes. Do ponto de vista do consumidor, seria vista como muito conveniente uma combinação de uma elevada tendência de molhagem das superfícies duras por meio de um polímero removedor de nódoas, com uma alta estabilidade em relação à remoção por lavagem (em ligação com a estabilização da sujidade na calda) sem reduzir a acção de limpeza dos produtos de limpeza.

Estado da técnica

No Pedido de Patente Europeia EP-A 0 467 472 é descrito um produto de limpeza para superfícies duras, que contém, como compostos removedores de nódoas, polímeros aniónicos, catiónicos ou não iónicos, solúveis em água. Como exemplos de polímeros desta natureza são apontados, em especial, polímeros que contêm na molécula os grupos alquilmetacrilato de amónio quaternizados. Os produtos de limpeza descritos neste documento manifestam a sua acção de eliminação da sujidade apenas quando o produto já tiver sido aplicado uma vez sobre a superfície dura.

Na origem da presente invenção encontra-se o problema de se colocarem à disposição compostos que, na sua utilização em soluções aquosas de meios tensoactivos para a limpeza manual de superfícies duras, actuem como compostos de remoção de nódoas, que, logo na primeira utilização, exerçam uma influência positiva sobre a libertação da sujidade e a estabilização da sujidade removida no líquido de lavagem, ou que, pelo menos, não a deixe depositar-se de novo, e que apresente, em relação a soluções aquosas, uma substantividade mais alta para as superfícies, sendo deste modo melhorado o poder de lavagem dos produtos de limpeza no caso de uma utilização repetida.

O objecto da presente invenção é a utilização de polímeros catiónicos que contêm unidades monoméricas de fórmula I

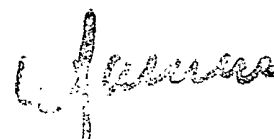




na qual
n representa um número entre 2 e 4, de preferência 3,
R¹ representa hidrogénio ou um grupo metilo, e
R², R³ e R⁴ podem ser iguais ou diferentes e representam hidrogénio ou um grupo
C₁₋₄-alquilo ou -alcenilo,
X⁻ representa um anião do grupo dos aniões halogeneto ou um anião monoalquilo
de hemiéster de ácido sulfúrico,
como compostos removedores de nódoas em produtos de limpeza para superfícies duras.

Verificou-se que os polímeros catiónicos de acordo com a invenção actuam como compostos removedores de nódoas em produtos de limpeza para superfícies duras. A libertação da sujidade e a estabilização da sujidade removida no líquido de lavagem, em especial na limpeza manual de superfícies duras, são influenciadas positivamente e alcança-se uma substantividade melhorada nas superfícies.

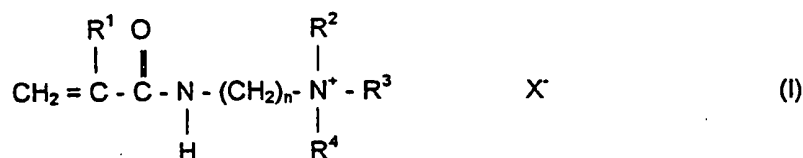
Os polímeros contêm as unidades monoméricas com a fórmula I de preferência numa proporção de 40% molar até 100% molar, especialmente de preferência acima de 50% molar. Os polímeros possuem, deste modo, uma acção de remoção de nódoas significativa. Além das unidades monoméricas com a fórmula I, podem ser utilizados como comónómeros monoácidos carboxílicos insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico e semelhantes, olefinas, como etileno, propileno e buteno, ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos insaturados, em especial ésteres de ácido acrílico e de ácido metacrílico, cujos componentes álcool contêm grupos alquilo com 1 a 6 átomos de carbono, como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, assim como os seus derivados de hidroxil, como metacrilato de 2-hidroxi-etilo, compostos aromáticos dotados com grupos insaturados, possuindo eventualmente outros substituintes, como estireno, metilestireno ou vinilestireno, e compostos heterocíclicos, como vinilpirrolidona. São utilizados como comónómeros de preferência o ácido acrílico, o ácido metacrílico e os seus ésteres em C₁-C₆.



Os polímeros utilizados de acordo com a invenção podem estar presentes nos produtos de limpeza numa quantidade de 0,01 até 10% em peso, de preferência de 0,05 até 2% em peso, referido à totalidade do produto de limpeza.

Um outro objecto da presente invenção são produtos de limpeza aquosos para superfícies duras, que contêm

- a) de 0,01 até 10% em peso, de preferência de 0,05 até 2% em peso, de polímeros catiónicos que contêm unidades monoméricas de fórmula I



na qual

n representa um número entre 2 e 4, de preferência 3,

R¹ representa hidrogénio ou um grupo metilo, e

R², R³ e R⁴ podem ser iguais ou diferentes e representam hidrogénio ou um grupo C₁₋₄-alquilo ou -alcenilo,

X⁻ representa um anião do grupo dos aniões halogeneto ou um anião monoalquilo de hemiéster de ácido sulfúrico,

em que os polímeros contêm

(i) unidades monoméricas de fórmula I numa proporção de 40 até 100% molar, e/ou

(ii) como comonomeros, um ou vários monómeros do grupo das olefinas, dos compostos aromáticos e heterocíclicos dotados de grupos insaturados, possuindo eventualmente ainda outros substituintes, dos monoácidos carboxílicos insaturados, dos ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos insaturados, assim como dos seus derivados de hidroxi, exceptuados os éteres em C₈₋₂₄ dos ácidos acrílico e metacrílico,

e

- b) 0,1 até 50% em peso de um meio tensioactivo não iónico ou de vários meios tensioactivos não iónicos.

A Patente US-A-4 454 060 descreve misturas detergentes líquidas de meios tensioactivos não catiónicos e de polímeros catiónicos, que contêm unidades monoméricas com a fórmula I anterior. Os polímeros catiónicos desempenham o papel de estabilizadores de espuma.

Como meios tensioactivos não iónicos que podem estar presentes nos produtos de acordo com a invenção prestam-se, por exemplo, alquilpoliglicósidos e éteres C₈-C₁₈-alquilalcoólicos e meios tensioactivos azotados.

Os alquilpoliglicósidos são meios tensioactivos não iónicos conhecidos e podem ser descritos pela fórmula II



na qual R^s representa um radical alquilo com 8 a 22 átomos de carbono, G representa um radical de açúcar com 5 ou 6 átomos de carbono, de preferência um radical de glucose, e p representa números de 1 até 10.

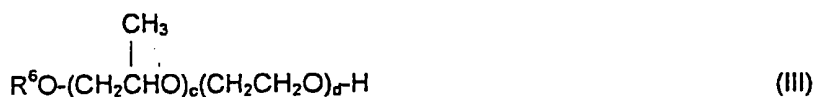
Os alquilpoliglicósidos (APG) com a fórmula II podem ser obtidos de acordo com os respectivos processos da Química Orgânica preparativa. Como representativos dos inúmeros trabalhos remete-se, no presente caso, para os documentos EP-A1-0 301 298 e WO 90/3977.

Os alquilpoliglicósidos podem ser derivados de aldoses ou de cetoses com 5 ou 6 átomos de carbono, de preferência da glucose. Os alquilpoliglicósidos preferidos são, por conseguinte, os alquilpoliglucósidos.

O índice p na fórmula geral II indica o grau de oligomerização (grau DP), isto é, a distribuição de monoglicósidos e oligoglicósidos, e representa um número entre 1 e 10. Enquanto p, num determinado composto, tem que ser sempre um número inteiro, e no presente caso pode tomar sobretudo os valores p - 1 até 6, o valor p para um

determinado alquiloliglicósido é uma grandeza determinada analiticamente por cálculo, que representa, na maior parte dos casos, um número fraccionário. São utilizados, de preferência, alquilpoliglicósidos com um grau de oligomerização médio p de 1,1 até 3,0. Do ponto de vista técnico de aplicação são preferidos os alquilpoliglicósidos cujo grau de oligomerização é menor do que 1,7.

Representam igualmente meios tensioactivos não iónicos conhecidos os éteres de C₈-C₁₈-alquil-álcool-polipropilenoglicol/polietilenoglicol. Podem ser descritos pela fórmula III



na qual R⁶ representa um radical alquilo e/ou alcenilo alifático, de cadeia linear ou ramificada, com 8 a 18 átomos de carbono, c representa 0 ou números de 1 a 3 e d representa números de 1 a 20.

Os éteres C₈-C₁₈-alquil-álcool-polipropilenoglicol/polietilenoglicólicos com a fórmula III podem ser obtidos por reacção de condensação de óxido de propileno e/ou óxido de etileno com alcanóis, de preferência com álcoois gordos. Os exemplos típicos são éteres poliglicólicos de fórmula III na qual R⁶ representa um radical alquilo com 8 a 18 átomos de carbono, c representa 0 a 2 e d representa números de 2 a 7.

Podem também ser utilizados éteres C₈-C₁₈-alquil-álcool-poliglicólicos fechados nos grupos terminais, isto é, compostos nos quais os grupos OH livres na fórmula III estão na forma de éter. Os éteres C₈-C₁₈-alquil-álcool-poliglicólicos fechados nos grupos terminais podem ser obtidos de acordo com os respectivos processos da Química Orgânica preparativa. De preferência, fazem-se reagir os éteres C₈-C₁₈-alquil-álcool-poliglicólicos, na presença de bases, com halogenetos de alquilo, em especial cloreto de butilo ou de benzilo. Os exemplos típicos são éteres mistos de fórmula III na qual R⁶ representa um radical de álcool gordo técnico, de preferência um radical de C_{12/14}-cocoalquilo, c é 0 e d tem valores de 5 a 10, que estão fechados com um grupo butilo.

Como outros meios tensioactivos não iónicos servem meios tensioactivos azotados, em quantidades de 0,05% em peso até 10% em peso, de preferência de 0,1% em peso até 5% em peso, por exemplo, meios tensioactivos anfóteros, alcanolamidas de ácidos gordos, óxidos de alquilamino e polihidroxiámidas de ácidos gordos, por exemplo, glucamidas, e etoxilatos de alquilaminas, diois vicinais e/ou carboxilamidas, que possuem grupos alquilo com 10 a 22 átomos de carbono, de preferência 12 a 18 átomos de carbono. O grau de etoxilação destes compostos está situado, neste caso, regra geral, entre 1 e 20, de preferência entre 3 e 10. São preferidos os derivados de etanolamida de ácidos alcanóicos com 8 a 22 átomos de carbono, de preferência 12 a 18 átomos de carbono. Aos compostos particularmente apropriados pertencem as monoetanolamidas dos ácidos láurico, mirístico e palmítico.

O produto de limpeza contém de preferência os meios tensioactivos azotados e os polímeros catiónicos com unidades de fórmula I numa relação ponderal de 40:1 até 1:10, de preferência de 20:1 até 1:5.

Como outros componentes tensioactivos que podem ser utilizados no âmbito da presente invenção como meios tensioactivos não iónicos referem-se os meios tensioactivos anfóteros ou de ião híbrido, por exemplo, meios tensioactivos de betaínas ou óxidos de aminas gordas.

Além disso, os produtos de limpeza de acordo com a invenção podem conter como componentes tensioactivos adicionais meios tensioactivos aniónicos. Os meios tensioactivos aniónicos podem estar presentes em quantidades de 0,05 até 10% em peso, de preferência de 0,1 até 7,0% em peso, referido ao produto total. Os meios tensioactivos aniónicos e os polímeros catiónicos estão presentes de preferência numa relação ponderal de 20:1 até 1:20, em especial de 10:1 até 1:10.

Os meios tensioactivos aniónicos apropriados são, por exemplo, C_8-C_{18} -alquilsulfatos, C_8-C_{18} -alquil-étersulfatos, C_8-C_{18} -alcano-sulfonatos, C_8-C_{18} - α -olefina-sulfonatos, ácidos gordos sulfonados em C_8-C_{18} , C_8-C_{18} -alquilbenzeno-sulfonatos, mono



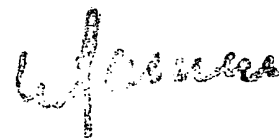
e dissulfossuccinatos de C₈-C₁₈-alquilo, C₈-C₁₈-alquilpoliglicol-étercarboxilatos, C₈-C₁₈-N-aciltauridas, C₈-C₁₈-N-sarcosinatos e C₈-C₁₈-alquil-isetionatos.

Devido às suas propriedades de contenção da espumação, os meios de acordo com a invenção também podem conter sabões, isto é, sais alcalinos ou de amônio de ácidos gordos saturados ou insaturados, com 6 a 22 átomos de carbono. Os sabões podem ser utilizados numa quantidade até 5% em peso, de preferência de 0,1 até 2% em peso.

Facultativamente, podem ainda estar presentes as substâncias auxiliares que os produtos de limpeza líquidos para superfícies duras habitualmente contêm, por exemplo, agentes de limpeza para todos os usos e detergentes para louça. Quanto a estas substâncias, trata-se de estruturantes, como por exemplo, sais de ácido glutárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido tartárico, ácido benzenohexacarboxílico, ácido glucónico ou ácido cítrico; dissolventes, como por exemplo, etanol, isopropanol ou éter glicólico; hidrótopos, como por exemplo, sulfonato de cumol, sulfato de octilo, butilglucósido ou butilglicol; agentes de reforço de limpeza; reguladores de viscosidade, como por exemplo, polímeros sintéticos, tais como polissacarídeos ou poliacrilatos; reguladores de pH, como por exemplo, ácido cítrico, alcanolaminas ou NaOH; conservantes; substâncias activas desinfectantes; corantes e aromatizantes, assim como opacificantes ou também agentes de protecção da pele, como os que estão descritos na Patente EP-A-522 556. O pH das formulações de limpeza pode oscilar, neste caso, dentro de uma ampla gama, sendo preferido, no entanto, um intervalo de 2,5 até 10,5.

Numa forma de realização preferida o produto de limpeza de acordo com a invenção é apresentado na forma de uma solução pronta para utilização, que pode ser utilizada, em especial, como um produto de limpeza pulverizável.

Numa outra forma de realização preferida o produto de limpeza de acordo com a invenção é apresentado na forma de um agente de limpeza concentrado, apto a ser vertido, que pode conter adicionalmente um componente abrasivo solúvel em água. Os



produtos de limpeza deste tipo contêm um sal solúvel em água e, na forma concentrada, são apropriados como agentes detergentes abrasivos e, diluídos, como produtos de limpeza para todos os fins. Nesta forma de realização os produtos de limpeza de acordo com a invenção prestam-se tanto como detergentes para todos os usos, como também para a limpeza manual de louça, em especial de utensílios de cozinha muito sujos.

Como componentes abrasivos solúveis em água prestam-se, em especial, carbonatos de metais alcalinos, de preferência bicarbonato de sódio, que possuem um tamanho médio de grão de cerca de $200 \mu\text{m} \pm 100 \mu\text{m}$. O componente abrasivo está presente numa quantidade de preferência de mais de 50% em peso, especialmente de preferência de 50 até 65% em peso, referido ao produto de acordo com a invenção.

Para a estabilização dos componentes abrasivos o produto de acordo com a invenção é apresentado, de preferência, na forma de gel. A viscosidade e, por consequência, as propriedades de escoamento dos produtos de limpeza de acordo com a invenção podem ser influenciadas positivamente por adição de até 5% em peso, de preferência de cerca de 0,3 a 3% em peso, de poliois de fórmula HO-R-OH, na qual R representa um radical alquilo com cerca de 2 a 6 átomos de carbono, de preferência 2 a 4 átomos de carbono, eventualmente substituído por grupos hidroxilo. Pertencem a estes poliois, por exemplo, etilenoglicol, n-propilenoglicol e isopropilenoglicol, bem como a glicerina.

Um outro aditivo possível consiste em polímeros existentes na natureza, e nos seus derivados, tais como, nomeadamente, goma de xantano, outros polissacarídeos e/ou gelatina, em quantidades até 2% em peso, de preferência de cerca de 0,1 até 1,0% em peso.

Os produtos de acordo com a invenção prestam-se em especial para a limpeza de superfícies duras, como por exemplo, esmalte, vidro, porcelana, PVC e outros plásticos, linóleo, ladrilhos de cerâmica, mármore e metais. No mercado distingue-se, neste caso, entre os produtos para a lavagem manual de louça, que, regra geral, são utilizados para a



lavagem de louça, vidros, talheres, panelas, travessas, etc., e os detergentes de limpeza para uso geral, que, em regra, são utilizados para a limpeza de grandes superfícies que se encontram na conservação do lar.

As vantagens da presente invenção serão elucidadas mais pormenorizadamente nos exemplos que se seguem

Exemplos

Ensaio físico

A acção dos polímeros sobre o processo de lavagem foi caracterizada com diferentes métodos físicos.

Nos ensaios foi utilizado como base o produto de limpeza de uso geral (PLUG) referido no quadro 1, exemplo 1, ao qual foram adicionados, em cada caso, 0,2% em peso de um polímero de entre os descritos no seguinte grupo.

- Polímero a: policloreto de metacrilamido-propiltrimetilamónio
- Polímero b: policloreto de metacrilamido-propiltrimetilamónio-co-acrilato de sódio-co-acrilato de etilo na relação 8:3:6 partes em moles
- Polímero c: policloreto de metacrilamido-propiltrimetilamónio-co-acrilato de 2-etil-hexilo na relação 9:1 partes em peso
- Polímero d: poli-[metacrilato de beta-(N-metil-N,N-dietilamónio)-etilo]
- (da Patente EP-A-467 472).

Ensaio da tensão superficial dinâmica na interface σ_G no exemplo da mancha de óleo

Foi determinada a tensão superficial dinâmica na interface σ_G para diversos óleos com o tensiómetro gota/volume (TVT1, Firma Lauda, instruções gerais de utilização), para se poder ensaiar a cinética a curto prazo no abaixamento da tensão na interface. A seguir foi determinada, em substituição, a evolução no tempo da tensão na interface σ_G



[mN/m] para Mazola, um óleo vegetal comercial. Os constituintes das formulações dos produtos de limpeza figuram no quadro 1 e os resultados dos ensaios para os exemplos E1 até E5 são apresentados no quadro 2.

Quadro 1

constituintes	E1	E2	E3	E4	E5
C ₈ /10-alkilpoliglucósido p = 1,5	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
éter de álcool gordo em C ₁₂ /14 com 6 EO	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
ácidos gordos de coco	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
NaHCO ₃	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
polímero a		0,20			
polímero b			0,20		
polímero c				0,20	
polímero d					0,20
conservante	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
água	até 100	até 100	até 100	até 100	até 100

Quadro 2

tempo [sec.]	tensão superficial dinâmica na interface σ_G [mN/m]				
	E1 (comparação)	E2	E3	E4	E5 (comparação)
25	7,8	4,4	4,5	7,2	7,8
35	7,2	4,2	4,2	6,1	7,2
45	6,75	3,9	3,9	5,4	6,7
55	6,5	3,8	3,8	4,7	6,6
65	6,3	3,6	3,6	4,2	6,4
75	6,0	3,5	3,4	4,0	6,0
85	5,8	3,2	3,2	3,9	5,8
95	5,7	2,9	3,2	3,8	5,4

A partir dos resultados apresentados no quadro 2 é nítido que as formulações dos produtos de limpeza, que continham os polímeros catiónicos utilizados de acordo com a invenção, exibem um processamento nitidamente mais favorável para a eliminação da sujidade, do que as formulações dos produtos de limpeza isentas de polímeros ou também as dos polímeros conhecidos da Patente EP-A-467 472.

Ensaio de molhagem

Para se comprovarem os diversos efeitos de remoção de nódoas das soluções de limpeza contendo polímeros diferentes, sobre superfícies, foram realizados ensaios de

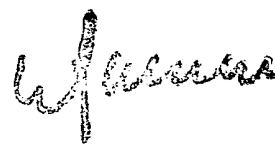
molhagem com soluções aquosas em PVC. Os ensaios foram realizados de acordo com o método de Wilhelmy, por meio de um sistema de medição do ângulo de contacto e adsorção, da Firma Krüss GmbH, Hamburgo. Para o efeito os substratos foram molhados em cada uma das soluções de limpeza, após o que se deixaram gotejar as soluções e se deixaram secar os restos aderentes das soluções de limpeza. A tensão de molhagem σ_B [mN/m] é detectada a seguir por imersão dos substratos em água. Para a determinação da acção de remoção de nódos compararam-se então os substratos, nos quais a mancha seca do resíduo da solução de limpeza foi enxaguada com água uma ou, eventualmente, mais vezes e de novo seca. Os resultados apresentados no quadro 3 mostram os resultados depois de um desses passos de lavagem adicionais. A tensão de molhagem σ_B [mN/m], como efeito de superfície, foi medida, neste caso, para diversas profundidades de imersão [mm] e, a partir destes dados, extrapolaram-se os valores de interface.

Como formulações de limpeza foram utilizadas:

- produto de limpeza 1 análogo ao quadro 1, exemplo 1 (sem adição de polímero)
- produto de limpeza 2 análogo ao quadro 1, exemplo 3 (com um polímero de acordo com a invenção)
- produto de limpeza 3 análogo ao quadro 1, exemplo 5 (polímero de acordo com a Patente EP-A-467 472)

Quadro 3

tensão de molhagem σ_B [mN/m]					
produto de limpeza 1 da solução	produto de limpeza 1 1 × água	produto de limpeza 2 da solução	produto de limpeza 2 1 × água	produto de limpeza 3 da solução	produto de limpeza 3 1 × água
44	17,5	43	31	44	18,5



Os resultados dos ensaios mostram que nas superfícies de PVC a acção hidrófila da camada de secagem, no caso da adição de polímeros, ainda é perfeitamente detectável, mesmo depois de um processo de lavagem. Este efeito, em produtos de limpeza que contêm os polímeros conhecidos da Patente EP-A-467 472, manifesta-se a uma escala significativamente mais reduzida, após o que também se pode observar um efeito de remoção de nódos consideravelmente melhor dos polímeros de acordo com a invenção.

Ensaio do poder de limpeza

Para o ensaio do poder de limpeza das composições de limpeza formuladas de acordo com a invenção serviu o método de ensaio descrito adiante, de acordo com "Seifen-Öle-Fette-Wachse", 112, 371 (1986), que fornece resultados perfeitamente reprodutíveis. De acordo com o mesmo, o produto de limpeza a ensaiar foi aplicado sobre uma superfície de plástico suja artificialmente. Como sujidade artificial para a utilização diluída do produto de limpeza foi utilizada uma mistura de negro de fumo, óleo de máquina, triglicéridos de ácidos gordos saturados e hidrocarbonetos alifáticos de baixo ponto de ebulição. A superfície de ensaio de 26×28 cm foi coberta uniformemente com 2 g da sujidade artificial, com o auxílio de uma espátula.

Uma esponja de plástico foi embebida, em cada caso, com 10 ml da solução do produto de limpeza a ensaiar e foi deslocada mecanicamente sobre a superfície de ensaio, igualmente coberta com 10 ml do produto de limpeza a ensaiar. Depois de 10 movimentos de fricção a superfície de ensaio limpa foi colocada sob água corrente e a sujidade solta foi eliminada. A acção de limpeza, isto é, o grau de brancura das referidas superfícies de plástico foi medido com um aparelho de medição da diferença de cor "Microcolor" (Dr. Lange). Serviu de padrão de branco a superfície de plástico branco não tratada e limpa.

A medição da superfície limpa correspondia a 100% e a da superfície suja a 0%, de modo que os valores lidos relativos às superfícies de plástico lavadas puderam ser comparados como valores em percentagem do poder de limpeza (% PL). Nos ensaios



apresentados abaixo são apresentados os valores % PL que foram determinados de acordo com este método, para o poder de limpeza dos produtos de limpeza ensaiados. Representam, em cada caso, valores médios de três ensaios iguais.

Os valores medidos foram usados como padrão em relação ao resultado de limpeza de formulações PLUG que não continham os polímeros de acordo com a invenção.

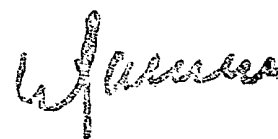
$$\text{Valor medido da amostra} \times 100 / \text{valor medido do padrão} = \% \text{ PL relativo}$$

Alguns exemplos escolhidos para formulações de produtos de limpeza (E6 a E22), assim como os resultados da limpeza com eles obtidos, são apresentados nos quadros 4 a 7.

Quadro 4

Produto de limpeza de uso geral como concentrado para diluição,
em gama alcalina fraca

constituintes	E6	E7	E8	E9	E10
C _{8/10} -alquilpoliglucósido p = 1,5	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
éter de álcool gordo em C _{12/14} com 6 EO	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
ácidos gordos de coco	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
NaHCO ₃	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
polímero a		0,8			
polímero b			0,6	0,40	
polímero c					0,40
conservante	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
água	até 100	até 100	até 100	até 100	até 100
poder de limpeza (%) para a concentração de 9 ml/l	100	148	158	139	135



Quadro 5

Produto de limpeza de uso geral com meio tensoactivo aniónico,
em gama alcalina fraca

constituintes	E11	E12	E13	E14
dodecilbenzenossulfonato de Na	1,00	1,00	1,00	1,00
éter de álcool gordo em C _{12/14} com 6 EO	3,00	3,00	3,00	3,00
C _{8/10} -alquilpoliglucósido p = 1,5	4,00	4,00	4,00	4,00
ácidos gordos de coco	0,5	0,5	0,5	0,5
ácido cítrico	3,0	3,0	3,0	3,0
NaOH	1,90	1,90	1,90	1,90
polímero a		1,0		
polímero b			1,0	
polímero c				1,0
conservante	0,20	0,20	0,20	0,20
água	até 100	até 100	até 100	até 100
poder de limpeza (%) para a concentração de 9 ml/l	100	156	137	138

Quadro 6

Produto de limpeza para o banho, em gama ácida fraca

constituintes	E15	E16	E17	E18
C _{8/10} -alquilpoliglucósido p = 1,5	3,85	3,85	3,85	3,85
éter de álcool gordo em C _{12/14} com 6 EO	1,00	1,00	1,00	1,00
ácido cítrico	4,80	4,80	4,80	4,80
NaOH	1,0	1,0	1,0	1,0
etanol	1,0	1,0	1,0	1,0
polímero a		0,30		
polímero b			0,30	
polímero c				0,30
conservante	0,20	0,20	0,20	0,20
óleo perfumado	0,90	0,90	0,90	0,90
água	até 100	até 100	até 100	até 100
poder de limpeza (%) para a concentração de 8 ml/l	100	139	150	145



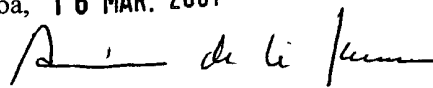
Quadro 7

Produto de limpeza de uso geral com abrasivo solúvel em água,
em gama alcalina fraca

constituintes	E19	E20	E21	E22
C ₁₂ -C ₁₄ -álcool gordo-sulfato de Na	5,00	5,00	5,00	5,00
éter de álcool gordo em C ₁₂ /14 com 2,5 EO (NRE)	3,50	3,50	3,50	3,50
éter de álcool gordo em C ₁₂ -C ₁₄ com 4 EO	0,30	0,30	0,30	0,30
ácidos gordos de coco	1,00	1,00	1,00	1,00
bicarbonato de sódio	50,00	50,00	50,00	50,00
polímero a		0,30		
polímero b			0,30	
polímero c				0,30
propilenoglicol	0,50	0,50	0,50	0,50
conservante	0,20	0,20	0,20	0,20
óleo perfumado	0,40	0,40	0,40	0,40
água	até 100	até 100	até 100	até 100
poder de limpeza (%) para a concentração de 3 ml/l	100	123	120	122

Dos exemplos depreende-se nitidamente que a acção de limpeza dos produtos de limpeza de acordo com a invenção em relação à sujidade que contém óleo, na aplicação em forma diluída de concentrados de produtos de limpeza de uso geral e na utilização em forma não diluída em produtos de limpeza pulverizáveis, é nitidamente superior à dos produtos que não contêm qualquer polímero catiónico.

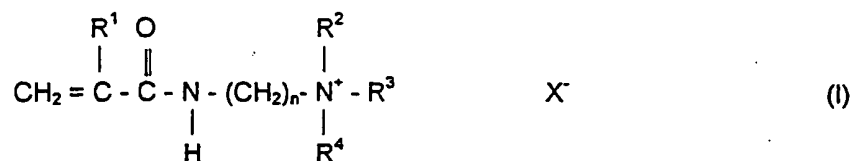
Lisboa, 16 MAR. 2001



Dr. Américo da Silva Carvalho
Agente ODM/Industrial
R. Casimiro, 104 - 1.º - Lisboa
Telefs. 218 301 889 - 218 304 613

REIVINDICAÇÕES

1. Utilização, como compostos removedores de nós em produtos de limpeza para superfícies duras, de polímeros catiónicos que contêm unidades monoméricas com a fórmula I



na qual

n representa um número entre 2 e 4, de preferência 3,

R¹ representa hidrogénio ou um grupo metilo, e

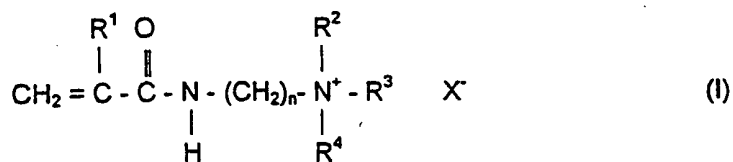
R², R³ e R⁴ podem ser iguais ou diferentes e representam hidrogénio ou um grupo C₁₋₄-alquilo ou -alcenilo,

X⁻ representa um anião do grupo dos aniões halogeneto ou um anião monoalquilado de hemiéster de ácido sulfúrico.

2. Utilização de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por os polímeros catiónicos conterem os monómeros de fórmula I numa proporção de 40 a 100% molar.

3. Produto de limpeza para superfícies duras, que contém

a) de 0,01 até 10% em peso, de preferência de 0,02 até 2% em peso, de polímeros catiónicos que contêm unidades monoméricas com a fórmula I



na qual

n representa um número entre 2 e 4, de preferência 3,

R¹ representa hidrogénio ou um grupo metilo, e

R^2 , R^3 e R^4 podem ser iguais ou diferentes e representam hidrogénio ou um grupo C_{1-4} -alquilo ou -alcenilo,

X^- representa um anião do grupo dos aniões halogeneto ou um anião monoalquilo de hemiéster de ácido sulfúrico,

em que os polímeros contêm

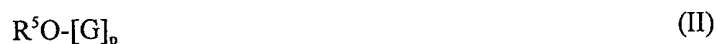
(i) unidades monoméricas de fórmula I numa proporção de 40 até 100% molar, e/ou

(ii) como comonomeros, um ou vários monómeros do grupo das olefinas, dos compostos aromáticos e heterocíclicos dotados de grupos insaturados, possuindo eventualmente ainda outros substituintes, dos monoácidos carboxílicos insaturados, dos ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos insaturados, assim como dos seus derivados de hidroxil, exceptuados os éteres em C_{8-24} dos ácidos acrílico e metacrílico,

e

b) 0,1 até 50% em peso de um meio tensioactivo não iónico ou de vários meios tensioactivos não iónicos.

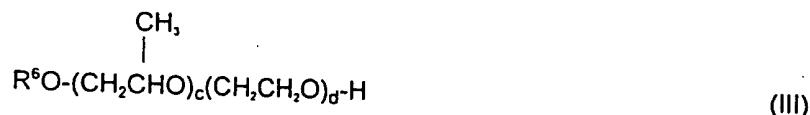
4. Produto de limpeza de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por conter como meios tensioactivos não iónicos alquilpoliglicósidos de fórmula II



na qual R^5 representa um radical alquilo com 8 a 22 átomos de carbono, G representa um radical de açúcar com 5 ou 6 átomos de carbono, de preferência um radical de glucose, e p representa números de 1 até 10,

e/ou

ésteres de álcool gordo-polipropilenoglicol/polietilenoglicol de fórmula III





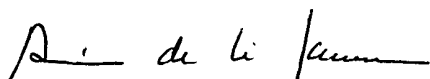
na qual R⁶ representa um radical alquilo e/ou alcenilo alifático, de cadeia linear ou ramificada, com 8 a 18 átomos de carbono, c representa 0 ou números de 1 a 3 e d representa números de 1 a 20.

5. Produto de limpeza de acordo com uma das reivindicações 3 ou 4, caracterizado por conter meios tensioactivos aniónicos numa quantidade de 0,05% em peso até 10% em peso, de preferência de 0,1 até 7% em peso, referidos em cada caso ao produto pronto.
6. Produto de limpeza de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por conter os meios tensioactivos aniónicos e os polímeros catiónicos numa relação ponderal de 20:1 até 1:20, de preferência de 10:1 até 1:10.
7. Produto de limpeza de acordo com uma das reivindicações 3 a 6, caracterizado por conter meios tensioactivos azotados não iónicos, em quantidades de 0,05% em peso até 10% em peso, de preferência de 0,1% em peso até 5% em peso.
8. Produto de limpeza de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por conter meios tensioactivos azotados do grupo dos meios tensioactivos anfóteros, alcanolamidas de ácidos gordos, polihidroxiamidas de ácidos gordos e óxidos de alquilamino.
9. Produto de limpeza de acordo com uma das reivindicações 7 ou 8, caracterizado por conter os meios tensioactivos azotados e os polímeros catiónicos com unidades de fórmula I numa relação ponderal de 40:1 até 1:10, de preferência de 20:1 até 1:5.
10. Produto de limpeza de acordo com uma das reivindicações 3 a 9, caracterizado por conter um componente abrasivo do grupo dos carbonatos de metal alcalino.



11. Produto de limpeza de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o componente abrasivo possuir um tamanho médio de grão de cerca de $200 \mu\text{m} \pm 100 \mu\text{m}$.
12. Produto de limpeza de acordo com as reivindicações 10 ou 11, caracterizado por o componente abrasivo ser o bicarbonato de sódio.
13. Produto de limpeza de acordo com uma das reivindicações 3 a 12, caracterizado por ser um produto de limpeza de uso geral.
14. Produto de limpeza de acordo com uma das reivindicações 3 a 12, caracterizado por ser um produto para a lavagem manual de louça.

Lisboa, 16 MAR. 2001



Dr. Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial da Propriedade Industrial
R. Castilho, 201-01E - 1000-001 LISBOA
Telefs. 213 651 339 - 213 634 613