

14. JUN. 1988

Patente N<sup>o</sup> 87722

## - R E S U M O -

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DETERGENTE LÍQUIDA AQUOSA CONTENDO UM BRANQUEADOR DE PERBORATO"

Descreve-se um processo para a preparação de uma composição detergente líquida aquosa que possui um pH de, pelo menos 8, caracterizado por a referida composição compreender:

a) pelo menos 5% de um agente tensio-activo orgânico aniônico isento de sabão;

b) pelo menos 5% de um formador; e

c) de 1% - 40% de um branqueador de perborato na forma de partículas que tem um diâmetro de partícula de peso médio desde 0,5 micrometros a 20 micrometros, tendo as referidas partículas sido formadas por recristalização in situ.

O branqueador de perborato encontra-se presente na forma de pequenas partículas suspensas num meio líquido aquoso.

14. JUN. 1988

1

Descrição do objecto do invento  
que

5

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, norte-  
-americana, (Estado de Ohio), indus-  
trial, com sede em One Procter & Gam-  
ble Plaza, Cincinnati, Estado de Ohio,  
Estados Unidos da América, pretende  
obter em Portugal, para: "PROCESSO PA-  
RA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE-  
TERGENTE LÍQUIDA AQUOSA CONTENDO UM  
BRANQUEADOR DE PERBORATO".

10

O presente invento refere-se a composições detergentes líqui-  
das aquosas que contêm um branqueador de perborato na forma de pequenas  
partículas, isto é, partículas que têm um diâmetro de partícula de peso  
médio desde 0,5 a 20 micrometros. As pequenas partículas são formadas por  
cristalização in situ, topicamente de tetrahidrato de perborato. O tetra-  
hidrato pode ser formado, por exemplo, por recristalização de monohidrato  
de perborato, ou fazendo reagir um borato com peróxido de hidrogénio.

20

As composições detergentes líquidas denominadas "de serviço  
pesado" como as que estão presentemente à venda no comércio, não contêm  
normalmente um branqueador. Compostos de peroxigénio dissolvidos, como o  
peróxido de hidrogénio actuam intermediariamente com outros componentes  
geralmente utilizados em detergentes líquidos, como enzimas e perfumes.

25

Os compostos de branqueamento de peroxigénio insolúveis apre-  
sentam o problema de fraca estabilidade física das suspensões fabricadas  
com os mesmos.

30

A patente DE-OS 35 11 515, publicada em 17 de Outubro de 1985,  
revela composições detergentes líquidas não aquosas que compreendem mono-  
hidrato de perborato de sódio e um activador para o perborato. A patente  
FR 2 579 615, publicada em 3 de Outubro de 1986, descreve composições não  
aquosas semelhantes que compreendem ainda inibidores de catalase.

35

As composições exemplificadas nestas duas patentes não contêm  
agentes tensio-activos aniónicos.

J. Dugua e B. Simon, "Crystallization of Sodium Perborate from  
Aqueous Solutions" (CRistalização de Perborato de Sódio a partir de Solu-

14. JUN. 1988

1 ções Aquosas), Journal of Cristal Growty 44 (1978), 265-286, discutem o papel dos agentes tensio-activos sobre a nucleação de desenvolvimento de cristais do tetrahidrato de perborato de sódio.

5 Constitui um objecto do presente invento proporcionar composições detergentes líquidas aquosas que contêm partículas de perborato que têm um diâmetro de partícula de peso médio desde 0,5 micrometros a 20 micrometros. Constitui um outro objecto do presente invento proporcionar um processo segundo o qual partículas com a gama de tamanho de partículas desejada são formadas in situ.

10 As composições detergentes líquidas aquosas do presente invento têm um pH de pelo menos 8, compreendem pelo menos 5% de um agente tensio-activo orgânico aniônico isento de sabão, pelo menos 5% de um formador, e de 1% a 40%, de preferência de 10% a 20% de um branqueador de perborato na forma de partículas que têm um diâmetro de partícula de peso médio desde 0,5 micrometros a 20 micrometros, tendo as referidas partículas  
15 sido formadas por cristalização in situ. De preferência, as partículas de perborato são formadas por cristalização in situ de um tetrahidrato de perborato, por exemplo tetrahidrato de perborato de sódio.

20 Composições detergentes líquidas preferidas compreendem ainda de 5% a 70% de um dissolvente orgânico miscível na água. Os dissolventes orgânicos miscíveis em água preferidos são os álcoois monohídricos de baixo peso molecular; o mais preferido destes dissolventes é o etanol.

Composições detergentes que são aqui preferidas têm um pH de pelo menos 9, com maior preferência de pelo menos 9,5.

25 O presente invento é dirigido ao problema da formulação de uma composição detergente líquida aquosa que tem suspensas nela pequenas partículas de um branqueador de perborato. Por razões de estabilidade física é necessário que as partículas de perborato tenham um diâmetro de partícula de peso médio desde 0,5 a 20 micrometros. Não é aconselhável  
30 produzir tais pequenas partículas mediante, por exemplo, trituração, visto que este processo não é economicamente muito atractivo. Além disso, tais pequenas partículas num estado seco colocariam sérios problemas de higiene e segurança industriais.

35 Verificou-se também que as composições detergentes que contêm pequenas partículas de perborato que são obtidas mediante trituração têm

14. JUN. 1988

1 estabilidade física mais pobre que as composições que contêm partículas de perborato do mesmo diâmetro que foram obtidas por cristalização in situ. Embora este fenómeno não seja completamente compreendido, especula-se que a forma da partícula desempenha um papel no mesmo.

5 Descobriu-se agora que as necessárias pequenas partículas de perborato podem ser formadas por cristalização in situ na presença de pelo menos 5% de agente tensio-activo aniônico orgânico, isento de sabão, e pelo menos 5% de um formador de detergente.

10 As percentagens aqui utilizadas são percentagens em peso da composição de detergente líquido. As percentagens em peso do perborato são calculadas como monohidrato de perborato, mesmo através de partículas que podem ter composição diferente (por exemplo o tetrahidrato).

A expressão "cristalização in situ" refere-se a processos em que partículas de perborato são formadas a partir de partículas maiores ou a partir de uma solução, na presença da matriz formadora constituída por água/agente tensio-activo aniônico/detergente. Esta expressão inclui processos que envolvem reacções químicas, como quando o perborato de sódio é formado por reacção de quantidades estequiométricas de peróxido de hidrogénio e metaborato de sódio ou borax. A mesma inclui também processos  
15 que envolvem a dissolução e recristalização, como na dissolução de monohidrato de perborato e formação subsequente de tetrahidrato de perborato. A recristalização pode também ter lugar deixando o monohidrato de perborato retomar a água de cristalização, pelo que o monohidrato recristaliza directamente no tetrahidrato, sem fase de dissolução.  
20

25 Numa forma de realização do presente invento, um composto de perborato, por exemplo tetrahidrato de perborato de sódio ou monohidrato de perborato de sódio, é adicionado a um líquido aquoso que compreende o agente tensio-activo aquoso e o formador de detergente. A pasta resultante é agitada. Durante esta agitação o composto de perborato é submetido a um processo de dissolução/recristalização. Devido à presença de um agente  
30 tensio-activo aniônico e do formador de detergente este processo de dissolução/recristalização resulta em partículas que têm o desejado diâmetro de partícula.

35 Como o monohidrato é mais susceptível à recristalização, o monohidrato é preferido para esta forma de realização do invento. Diâme-

1 tros de partícula, como aqui referidos, são diâmetros de partícula de peso médio, a não ser que de outro modo sejam especificados. Por razões de estabilidade física é preferível que a distribuição do tamanho de partículas seja relativamente estreito; isto é, é preferível que menos de 10% do  
5 perborato esteja presente na forma de partículas que tenham um diâmetro maior que 25 micrometros, com maior preferência menos que 10% (em peso) tenham um diâmetro de partícula maior que 10 micrometros.

Numa segunda forma de realização do presente invento, o composto de perborato é formado in situ por reacção química. Por exemplo, metaborato de sódio é adicionado a um líquido aquoso que compreende o agente tensio-activo aniônico e o formador de detergente. Então, uma quantidade estequiométrica de peróxido de hidrogénio é adicionada enquanto se agita. A agitação é continuada até a reacção estar completa.

Em vez de metaborato, outros compostos de borato, incluindo,  
15 por exemplo, borax e ácido bórico, podem ser utilizados. Se for utilizado o borax como composto de boro, uma quantidade estequiométrica de uma base, por exemplo hidróxido de sódio, é adicionada para assegurar a reacção do borax com o metaborato. O processo prossegue então como descrito acima para a converção do metaborato. Em vez de peróxido de hidrogénio, podem ser  
20 utilizados outros peróxidos (por exemplo peróxido de sódio), como é conhecido na técnica.

Normalmente, é formado o tetrahidrato de perborato. A temperatura acima de 40°C o mesmo pode ser lentamente convertido até ao trihidrato termodinamicamente mais estável. Esta conversão pode ela própria ser  
25 utilizada para produzir pequenas partículas de trihidrato fora das grandes partículas de tetrahidrato.

Composições detergentes líquidas preferidas contêm, além de água, um dissolvente orgânico miscível com água. O dissolvente reduz a solubilidade de perborato na fase líquida e aumenta portanto a estabilidade química da composição.

Não é necessário que o dissolvente orgânico seja completamente miscível com água, desde que uma quantidade suficiente do dissolvente se misture com a água da composição para afectar a solubilidade do composto de perborato na fase líquida.

35 O dissolvente orgânico miscível com água deve, evidentemente,

1 ser compatível com o composto de perborato ao pH que for utilizado. Portanto, poliálcoois que têm grupos hidroxí próximos (por exemplo 1,2-propanediol e glicerol) são menos desejáveis.

Exemplos de dissolventes orgânicos adequados miscíveis com  
5 água incluem os monoálcoois alifáticos inferiores, e éteres de dietileno glicol e monoálcoois monoalifáticos inferiores. Dissolventes preferidos são etanol, isopropanol, 1-metoxi 2-propanol e éter butildiglicólico.

Embora a presença ou ausência de outros ingredientes desempenhem o seu papel, a quantidade de oxigênio disponível em solução é largamente determinada pela proporção água:dissolvente orgânico. Quanto menor  
10 for esta proporção (isto é, mais dissolvente orgânico for utilizado no sistema dissolvente), menor será a quantidade de oxigênio disponível em solução. Embora isto seja bom para a estabilidade do sistema de branqueamento, é menos desejável para uma boa solubilidade de outros componentes  
15 (por exemplo electrólito, agentes tensio-activos aniônicos).

Em termos práticos, a proporção água:dissolvente orgânico é, para a maior parte dos sistemas, na gama de 8:1 a 1:3, de preferência de 5:1 a 1:2. No cálculo da quantidade de água na composição detergente, devem ser feitas compensações para a água libertada em ou tomada pelos  
20 processos químico e físico que podem ter lugar durante a preparação da composição detergente. Por exemplo, pode ser formada água na neutralização de um agente tensio-activo aniônico, ao passo que pode ser consumida água na conversão de metaborato em tetrahidrato de perborato, assim como na conversão de monohidrato de perborato em tetrahidrato de perborato. A  
25 água está também presente na maior parte das matérias primas dos detergentes, e deve ser tomada em consideração.

Como se crê que a força iónica da composição afecta o processo de cristalização, as composições preferidas têm uma força iónica de pelo menos 0,8 moles/litro, de preferência de 2 a 3,5 moles/litro. As  
30 forças iónicas são calculadas na presunção de que todos os materiais iónicos que não sejam o perborato presente na composição são completamente dissociados.

As composições de detergente líquido aqui consideradas contêm de 5% a 60% da composição de detergente líquido, de preferência de 15% a  
35 40%, de um agente tensio-activo orgânico escolhido entre agentes tensio-

1 -activos não-iônicos, aniônicos e zwitteriônicos e misturas dos mesmos. Pelo menos 5% da composição detergente devem ser constituídos por um agente tensio-activo aniônico.

5 Agentes tensio-activos aniônicos sintéticos podem ser representados pela fórmula geral  $R^1SO_3^M$  na qual  $R^1$  representa um grupo hidrocarboneto escolhido do grupo que consiste em radicais alquilo de cadeia direita ou ramificada que contêm de cerca de 8 a cerca de 24 átomos de carbono e radicais fenilalquilo que contêm de cerca de 9 a cerca de 15 átomos de carbono no grupo alquilo. M é um catião formador de sal que normalmente é escolhido do grupo que consiste em sódio, potássio, amônio e suas misturas.

15 Um agente tensio-activo aniônico sintético preferido é um sal solúvel em água de um ácido sulfônico de alquilbenzeno que contêm de 9 a 15 átomos de carbono no grupo alquilo. Outro agente tensio-activo aniônico preferido é um sal solúvel em água de um sulfato de alquilo ou um sulfato de éter de polietoxilato de alquilo em que o grupo alquilo contêm de cerca de 8 a cerca de 24, de preferência de cerca de 10 a cerca de 18 átomos de carbono e existem de cerca de 1 a cerca de 20, de preferência de cerca de 1 a cerca de 12 grupos etoxi. Outros agentes tensio-activos aniônicos adequados são revelados na patente norte-americana 4 170 565, de Flesher e outros, concedida em 9 de Outubro de 1979.

25 Os agentes tensio-activos não iônicos são convencionalmente produzidos por condensação de óxido de etileno com um hidrocarboneto que tem um átomo de hidrogénio reactivo, por exemplo um grupo hidroxilo, carboxilo ou amido, na presença de um catalisador ácido ou básico, e incluem compostos que têm a fórmula geral  $RA(CH_2CH_2O)_nH$  em que R representa a porção hidrofóbica, A representa o grupo que comporta o átomo de hidrogénio reactivo e n representa o número médio das porções de óxido de etileno. R contêm tipicamente de cerca de 8 a 22 átomos de carbono. Os mesmos podem também ser formados pela condensação de óxido de propileno com um composto de baixo peso molecular. n varia normalmente de cerca de 2 a cerca de 24.

35 A porção hidrofóbica do composto não iónico é de preferência um álcool alifático, primário ou secundário, de cadeia direita ou ramificada, que tem de cerca de 8 a cerca de 24, de preferência de cerca de 12

1 a cerca de 20 átomos de carbono. Uma descrição mais completa de agentes tensio-activos não iônicos adequados pode ser encontrada na patente norte-americana 4 111 855. Misturas de agentes tensio-activos não iônicos podem ser desejáveis.

5 Agentes tensio-activos zwitteriônicos incluem derivados de compostos de amônio quaternário alifático, fosfônio e sulfônio, nos quais a porção alifática pode ser de cadeia direita ou ramificada e em que um dos substituintes alifáticos contém de cerca de 8 a cerca de 24 átomos de carbono e um outro substituinte contém, pelo menos, um grupo aniônico solúvel em água. Materiais zwitteriônicos particularmente preferidos são os sulfonatos e sulfatos de amônio etoxilados descritos nas patentes norte-americanas 3 925 262, de Laughlin e outros, concedida em 9 de Dezembro de 1975 e 3 929 678, de Laughlin e outros, concedida em 30 de Dezembro de 1975.

15 Agentes tensio-activos não iônicos semi-polares incluem óxidos de amina solúveis em água que contém uma porção alquilo ou hidroxil alquilo com cerca de 8 a cerca de 28 átomos de carbono e duas porções escolhidas do grupo que consiste em grupos alquilo e grupos hidroxil alquilo, contendo de cerca de 1 a cerca de 3 átomos de carbono que podem facultativamente ser reunidos nas estruturas de anel.

20 Sais tensio-activos sintéticos aniônicos adequados são escolhidos do grupo de sulfonatos e sulfatos. Os detergentes aniônicos análogos são bem conhecidos na técnica dos detergentes e encontraram repetida aplicação em detergentes comerciais. Sais de sulfonato ou sulfato sintéticos solúveis em água preferidos têm a sua estrutura molecular um radical alquilo que contém de cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono.

25 Exemplos de tais sais tensio-activos aniônicos preferidos são os produtos de reacção obtidos por sulfatação de álcoois gordos C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> derivados de sebo e óleo de coco; sulfonatos de alquilbenzeno em que o grupo alquilo contém de cerca de 9 a cerca de 15 átomos de carbono; sulfonatos de éter de alquilgliceril de sódio; sulfatos de éter de álcoois gordos derivados de óleos de sebo e de coco; sulfatos e sulfonatos de monoglicerido de ácido gordo de coco; e sais solúveis em água de sulfonatos de parafina que têm de cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono na cadeia alquílica. Agentes tensio-activos de olefina sulfonada, como mais  
35 completamente descritos, por exemplo, na memória da patente norte-ameri-

14. JUN. 1988

1 cana 3 332 880, podem também ser utilizados. O catião de neutralização para os sulfonatos e/ou sulfatos aniônicos sintéticos é representado pelos catiões que são largamente utilizados na tecnologia dos detergentes, tais como sódio e potássio.

5 Um componente de agente tensio-activo sintético aniônico particularmente preferido aqui considerado é representado pelos sais solúveis em água de um ácido sulfônico de alquilbenzeno, de preferência ácido sulfônico de alquilbenzeno de sódio, de preferência sulfonatos de alquilbenzeno de sódio que têm de cerca de 10 a 13 átomos de carbono no grupo alquilo.

10 Uma classe preferida de etoxilatos não iônicos é representada pelo produto de condensação de um álcool gordo que tem de 12 a 15 átomos de carbono e de cerca de 4 a 10 moles de óxido de etileno por mole de álcool gordo. Espécies adequadas desta classe de etoxilatos incluem: o produto de condensação de oxo-álcoois  $C_{12}-C_{15}$  e 7 ou 9 moles de óxido de etileno por mole de álcool; o produto de condensação de oxo-álcoois  $C_{14}-C_{15}$  de corte estreito e 7 ou 9 moles de óxido de etileno por mole de oxo-álcool gordo; o produto de condensação de um oxo-álcool  $C_{12}-C_{13}$  gordo de corte estreito e 6,5 moles de óxido de etileno por mole de álcool gordo, e os produtos de condensação de um álcool gordo de coco  $C_{10}-C_{14}$  com um grau de etoxilação (moles EO/mole de álcool gordo) na gama de 5 a 8. Os oxo-álcoois gordos embora principalmente lineares podem ter, dependendo das condições de processamento e das olefinas de material de partida, um certo grau de ramificação, particularmente de cadeia curta tal como a ramificação do metilo.

25 Um grau de ramificação na gama de 15% a 50% (% em peso) é frequentemente encontrado nos oxo-álcoois à venda no comércio.

Componentes etoxilados não iônicos preferidos podem também ser representados por uma mistura de dois agentes tensio-activos não iônicos separadamente etoxilados que têm um grau diferente de etoxilação. Por exemplo, o agente tensio-activo etoxilato não iônico, que contém de 3 a 7 moles de óxido de etileno por mole da porção hidrofóbica e uma segunda espécie etoxilada tendo de 8 a 14 moles de óxido de etileno por mole de porção hidrofóbica. Uma mistura etoxilada não iônica preferida contém um etoxilato inferior que é o produto de condensação de um oxo-álcool  $C_{12}-C_{15}$ , com até 50% (em peso) de ramificação, e de cerca de 3 a 7 moles de óxido

14 JUN 1988

1 de etileno por mole de oxo-álcool gordo, e um etoxilato mais elevado que  
é o produto de condensação de um oxo-álcool C<sub>16</sub>-C<sub>19</sub> com mais que 50% ( em  
peso) de ramificação e de cerca de 8 a 14 moles de óxido de etileno por  
mole de oxo-álcool ramificado.

5 As composições detergentes líquidas aqui consideradas contêm  
facultativamente um composto de ácido gordo. Ácidos gordos saturados pre-  
feridos têm de 10 a 16, mais preferivelmente 12 a 14 átomos de carbono.  
Ácidos gordos insaturados preferidos são o ácido oleico e o ácido palmi-  
toleico.

10 Podem ser utilizados enzimas detergentes nas composições de-  
tergentes líquidas do presente invento. De facto, uma das características  
desejáveis das presentes composições consiste no facto de as mesmas serem  
compatíveis com tais enzimas detergentes. Enzimas adequados incluem as  
proteases, amilases, lipases e celulasas detergentes. Agentes de estabili-  
15 zação enzimática para utilização em detergentes líquidos aquosos são bem  
conhecidos. Preferido neste caso é um sal de ácido fórmico, por exemplo  
formiato de sódio. A quantidade deste agente de estabilização varia tipi-  
camente entre 0,5% e 2%.

20 Composições preferidas contêm um formador inorgânico ou orgâ-  
nico. Exemplos de formadores inorgânicos incluem os formadores à base de  
fósforo, por exemplo tripolifosfato de sódio, pirofosfato de sódio e alu-  
minosilicatos (zeolitos).

25 Exemplos de formadores orgânicos são representados por poliá-  
cidos tais como ácido cítrico, ácido nitrilotriacético, e misturas de mo-  
nosuccinato de tartarato com disuccinato de tartarato. Formadores prefe-  
ridos para utilização no invento são ácido cítrico e compostos de ácido  
succínico alcenil substituídos, em que o alcenilo contém de 10 a 16 áto-  
mos de carbono. Um exemplo deste grupo de compostos é o ácido dolecenil  
succínico. Formadores de carboxilato polimérico, incluindo de poliacrila-  
30 tos, polihidroxí acrilatos e copolímeros de poliacrilatos/polimaleatos po-  
dem também ser utilizados.

35 As composições aqui consideradas podem conter uma série de ou-  
tros ingredientes opcionais que são principalmente utilizados a níveis  
de aditivo, usualmente abaixo de cerca de 5%. Exemplos de tais aditivos  
incluem: poliácidos, enzimas e agentes estabilisadores enzimáticos, regu-

1 ladores de espuma, opacificantes, agentes para melhorar a compatibilidade da máquina em relação às superfícies revestidas com esmalte, bactericidas, corantes, perfumes, produtos para dar brilho e análogos.

5 As composições líquidas aqui consideradas podem ainda conter aditivos a um nível de 0,05 a 2%.

Estes aditivos incluem poliaminocarboxilatos tais como ácido etilenodiaminotetracético, ácido dietilenotriaminopentacético, ácido etilenodiamino dissuccínico ou os seus metais alcalinos solúveis em água. Outros aditivos incluem ácidos organo-fosfônicos; particularmente preferidos são 10 o ácido etilenodiamino tetrametilenofosfônico, o ácido hexametilenodiamino tetrametilenofosfônico, o ácido dietilenotriamino pentametilenofosfônico e o ácido aminotrimetilenofosfônico.

As composições podem ainda conter estabilizadores de branqueamento dos tipos conhecidos na técnica. Se for utilizado um processo que 15 envolva a utilização de peróxido de hidrogênio para a preparação do detergente líquido, os estabilizadores típicos de branqueamento podem estar presentes como introduzidos com o peróxido de hidrogênio comercialmente disponível. Exemplos de estabilizadores de branqueamento adequados incluem ácido ascórbico, ácido dipicolínico, estanatos de sódio e 8-hidroxiquina 20 lina que podem também ser incluídos nestas composições, a níveis entre 0,01 e 1%.

A utilização benéfica das composições reivindicadas sob várias condições de uso pode exigir a utilização de um regulador de espuma. Embora, de um modo geral, todos os reguladores de espuma de detergente 25 possam ser utilizados, os preferidos para utilização no presente invento são polisiloxanos alquilados, tais como dimetilpolisiloxano também frequentemente designado por silicones. Os silicones são frequentemente utilizados a um nível que não excede 1,5%, mas de preferência entre 0,1% e 1%.

30 Pode também ser desejável utilizar opactantes na medida em que os mesmos contribuem para criar uma aparência uniforme das composições de detergente líquido concentradas. Exemplos de opactantes adequados incluem: poliestireno comercialmente conhecido por LYTRON 621 fabricado pela MONSANTO CHEMICAL CORPORATION. Os opactantes são frequentemente uti- 35 lizados numa quantidade de 0,3% a 1,5%.

1           As compsições de detergente líquido do presente invento podem  
ainda compreender um agente para melhorar a compatibilidade das máquinas  
de lavar, particularmente em relação às superfícies revestidas com esmal-  
te.

5           Pode ainda ser desejável adicionar de 0,1% a 5% de agentes co-  
nhecidos de anti-redeposição e/ou de compatibilização. Exemplos de tais  
aditivos incluem: carboximetilcelulose de sódio; hidroxialquil C<sub>1-6</sub> celu-  
lose; ingredientes homo- ou copliméricos policarboxílicos, tais como: áci-  
do polimaleico, um copolímero de anidrido maleico e metilvinilêter numa  
10 proporção molar de 2:1 a 1:2; e um copolímero de um monômero de ácido mo-  
nocarboxílico etilenicamente insaturado, tendo não mais que 5, de preferên-  
cia 3 ou 4 átomos de carbono, por exemplo ácido metacrílico, e um monôme-  
ro de ácido dicarboxílico etilenicamente insaturado que tem não mais que  
6, de preferência 4 átomos de carbono, pelo que a proporção molar dos mo-  
15 nômicos está compreendida na gama de 1:4 a 4:1, sendo o referido copolíme-  
ro descrito com mais pormenor no pedido de patente EUROPEIA 0 066 915, de  
positado em 17 de Maio de 1982.

Os exemplos seguintes ilustram o invento e facilitam a sua  
compreensão.

20

25

30

35

| 1  | <u>Ingredientes</u>                                                                                            | <u>Composição (% em peso)</u> |           |            |           |          |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------|------------|-----------|----------|
|    |                                                                                                                | <u>I</u>                      | <u>II</u> | <u>III</u> | <u>IV</u> | <u>V</u> |
|    | Água                                                                                                           | 33                            | 32        | 26         | 23        | 34       |
|    | Etanol                                                                                                         | 14                            | 15        | 18         | 22        | 11       |
| 5  | Ácido dodecilbenzeno sulfônico linear                                                                          | 12                            | 10        | 8          | 8         | 12       |
|    | Produto da condensação de um mole de oxo-álcool C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> e 7 moles de óxido de etileno | 7                             | 9         | 10         | 8         | 7        |
|    | Coccol sulfato de sódio                                                                                        | 2                             | 3         | 4          | 2         | 2        |
| 10 | Ácido dodecenil succínico                                                                                      | 13                            | 10        | 12         | 15        | 13       |
|    | Ácido cítrico                                                                                                  | 0,8                           | 1         | 1          | 0,8       | 0,8      |
|    | Ácido oleico                                                                                                   | 3,3                           | 4         | 3          | 2         | 3,3      |
|    | Protease                                                                                                       | 0,3                           | 0,5       | -          | 0,5       | -        |
|    | Ácido dietilenotriamina penta metileno fosfônico                                                               | 0,05                          | 0,85      | 0,05       | 0,05      | 0,05     |
| 15 | Formiato de sódio                                                                                              | 0,9                           | 1         | -          | 1         | -        |
|    | Monohidrato de perborato de sódio                                                                              | 10                            | 10        | 12         | 10        | 10*)     |
|    | Hidróxido de sódio (para ajustar ao pH)                                                                        | 9                             | 10        | 9          | 11        | 8,2      |
| 20 | Perfume, mínimos                                                                                               | ----- balanço -----           |           |            |           |          |

\*) tetrahidrato de perborato de sódio

25 O composto de perborato de sódio é adicionado depois de todos os outros ingredientes terem sido misturados. A composição é agitada durante a noite. As partículas de perborato recristalizadas resultantes têm um diâmetro de partícula de peso médio de cerca de 7 micrometros

As composições seguintes são preparadas da mesma maneira.

30

35

| 1  | <u>Ingredientes</u>                   | <u>Composição (% em peso)</u> |            |             |           |          |           |            |
|----|---------------------------------------|-------------------------------|------------|-------------|-----------|----------|-----------|------------|
|    |                                       | <u>VI</u>                     | <u>VII</u> | <u>VIII</u> | <u>IX</u> | <u>X</u> | <u>XI</u> | <u>XII</u> |
|    | Água                                  | 31                            | 28         | 27          | 32        | 23       | 28        | 22         |
|    | Etanol                                | 6,5                           | -          | 7           | 5         | 6        | 7         | 8          |
| 5  | 1-Metoxi-2-propanol                   | -                             | 14         | 3,5         | -         | -        | 7         | 7          |
|    | Isopropanol                           | 6,5                           | -          | -           | -         | 6        | -         | -          |
|    | Butildiglicoéter                      | -                             | -          | 4,0         | 5         | -        | -         | -          |
|    | Ácido dodecilbenzeno sulfônico linear | 11,4                          | 12         | 7           | 13        | 12       | 10        | 9          |
| 10 | Agente tensio-activo não iônico       | 7,2                           | 7          | 11          | 3,5       | 6        | 8         | 7          |
|    | Cocossulfato de sódio                 | 3,1                           | 2,5        | 2,5         | 3,0       | 4,0      | 3,0       | 2,0        |
|    | TMS/TDS*                              | -                             | -          | -           | -         | -        | 6,5       | 3,5        |
|    | Ácido dodecenil succínico             | 13,4                          | 9          | -           | -         | 7        | 8,5       | 9,5        |
| 15 | Ácido tetradecenilsuccínico           | -                             | 4          | -           | -         | -        | -         | 1,0        |
|    | Ácido gordo de coco                   | -                             | -          | 16          | 1,0       | 1,0      | -         | -          |
|    | Ácido oleico                          | 3,6                           | 3,6        | 4,0         | 2,0       | 3,0      | 2,0       | 2,5        |
|    | Ácido cítrico                         | 0,8                           | 0,9        | 0,5         | -         | 3,5      | -         | 0,5        |
|    | DTPMPA**                              | 0,9                           | 0,5        | 0,5         | -         | 0,4      | 0,8       | 1,5        |
| 20 | Ácido tetracético de etileno diamina  | -                             | -          | -           | 1,0       | 0,4      | -         | -          |
|    | Tripolifosfato de sódio               | -                             | -          | -           | 15,0      | -        | -         | -          |
|    | Tetrahidrato de perborato de sódio    | -                             | -          | -           | -         | 17       | -         | -          |
| 25 | Monohidrato de perborato de sódio     | 9,0                           | 10,4       | 9           | 13        | -        | 13        | 19         |
|    | Formiato de sódio                     | 0,9                           | 0,8        | 1,0         | 1,0       | 1,5      | 0,5       | 1,0        |
|    | Protease                              | 0,7                           | 0,6        | 0,8         | 0,5       | 1,0      | 0,5       | 0,6        |
|    | Hidróxido de sódio para o pH          | 9                             | 10         | 11          | 11        | 9,5      | 10,5      | 10,5       |
|    | Perfume, mínimos                      | -----balanço -----            |            |             |           |          |           |            |

30

\* Mistura 80:20 de tartarato de monossuccinato e tartarato de dissu-ccinato

\*\*Ácido dietilenotriamino pentametileno fosfônico

35

1 Composições semelhantes são preparadas como segue:

Uma matriz de detergente líquido é preparada misturando água, o dissolvente ou dissolventes orgânico(s), o agente ou agentes tensio-activo(s), e o material ou materiais formador(es). A matriz é peraparada com  
5 hidróxido de sódio a um pH de 8,5-9. É adicionado metaborato em pó sob agitação. É obtida uma suspensão leitosa. Depois é adicionado peróxido de hidrogênio como uma solução aquosa. São formados pequenos cristais de tetrahidrato de perborato. Tipicamente, os cristais de tetrahidrato de perborato têm um tamanho de partícula de peso médio de cerca de 4 micrometros.  
10 Como resultado da reacção exotérmica a temperatura eleva-se a, normalmente, cerca de 40°C. A composição detergente é arrefecida até cerca de 25°C antes da adição de ingredientes sensíveis ao calor, tais como enzimas e perfume.

À matriz de detergente acima indicada, pode ser adicionado borax em vez de metaborato. A quantidade necessária de hidróxido de sódio é adicionada durante a conversão de borax em metaborato. O metaborato é então transformado em perborato através da adição de peróxido de hidrogênio. Depois de arrefecimento até cerca de 25°C são adicionados os componentes da composição sensíveis ao calor.

20 O Depósito do primeiro pedido para o invento acima descrito, foi efectuado na Grã-Bretanha em 12 de Junho de 1987, sob o 87 13756.

#### R E I V I N D I C A Ç Õ E S

25 1ª.- Processo para a preparação de uma composição detergente líquida aquosa que possui um pH de, pelo menos 8, caracterizado por a referida composição compreender:

- 30 a) pelo menos 5% de um agente tensio-activo orgânico aniônico isento de sabão;
- b) pelo menos 5% de um formador; e
- c) de 1% - 40% de um branqueador de perborato na forma de partíículas que tem um diâmetro de partícula de peso médio desde 0,5 micrometros a 20 micrometros, tendo as referidas partícu-  
35 las sido formadas por recristalização in situ.

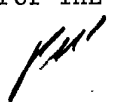
14 JUN 1988

- 1 2a.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as partículas de branqueador de perborato terem sido formadas pela reacção in situ de um composto de borato e de peróxido.
- 5 3a.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o composto de borato ser metaborato ou borax, e o peróxido ser peróxido de hidrogénio.
- 4a.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as partículas de perborato terem sido formadas por recristalização de um monohidrato de perborato.
- 10 5a.- Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado por compreender ainda de 5% a 70% de um solvente orgânico miscível com água.
- 6a.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o solvente orgânico miscível com água ser um monoálcool alifático.
- 15 7a.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o solvente orgânico miscível com água ser etanol.
- 8a.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o solvente compreender água e etanol numa proporção de água: etanol desde 8:1 a 1:3.
- 20 9a.- Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por a proporção água:etanol variar de 5:1 a 1:2.
- 10a.- Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por possuir uma resistência iónica de, pelo menos 0,8 moles/litro.
- 25 11a.- Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por possuir um pH de pelo menos 9.
- 12a.- Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por possuir pelo menos um pH de 9,5-
- 13a.- Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por conter pelo menos 4% de ácido gordo.
- 30 14a.- Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por compreender de 5% a 40% de um formador escolhido de entre ácido succínico dodecenilo; ácido succínico tetradecenilo; ácido succínico dodecilo; uma mistura de 80:20 de monosuccinato tartarato e dissuccinato tartarato; ácido cítrico; misturas dos mesmos.
- 35

- 1 15a.- Processo para a preparação de uma composição de acordo com as reivindicações precedentes, caracterizado por compreender os passos de:
- a) misturar água com o detergente aniônico e o formador;
- b) adicionar o composto de perborato sob agitação.
- 5 16a.- Processo de acordo com as reivindicações 1 - 14, caracterizado por compreender os passos de:
- a) misturar água com o detergente aniônico e o formador;
- b) adicionar um composto de borato;
- c) adicionar um peróxido sob agitação
- 10 17a.- Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por o composto de borato ser metaborato ou borax, e o peróxido ser peróxido de hidrogénio.

Lisboa, 14 JUN. 1988

Por THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

 O AGENTE OFICIAL

