



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112016007790-3 B1**



**(22) Data do Depósito:** 09/10/2014

**(45) Data de Concessão:** 15/03/2022

---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DETERGENTE PARA CONTROLE DE CROSTA DE ÁGUA DURA, E, SOLUÇÃO DE LIMPEZA ALCALINA

**(51) Int.Cl.:** C11D 7/06; C11D 7/22.

**(30) Prioridade Unionista:** 09/10/2013 US 14/049,883.

**(73) Titular(es):** ECOLAB USA INC..

**(72) Inventor(es):** CARTER M. SILVERNAIL; ERIK C. OLSON; KERRIE WALTERS; JUERGEN DETERING; AREND JOUKE KINGMA; JAMES S. DAILEY.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2014059859 de 09/10/2014

**(87) Publicação PCT:** WO 2015/054471 de 16/04/2015

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 07/04/2016

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO DETERGENTE PARA CONTROLE DE CROSTA DE ÁGUA DURA, E, SOLUÇÃO DE LIMPEZA ALCALINA. Um detergente altamente alcalino é descrito, que inclui o uso de um copolímero em combinação com um hidróxido de metal alcalino. O detergente mantém as funções de limpeza e também previne a incrustação de água dura, por exemplo, em temperaturas de aplicação, entre cerca de 63 a 82 graus Celsius (cerca de 145 a 180 graus Fahrenheit) e, por exemplo, a um pH de 9,5 a cerca de 13.

## “COMPOSIÇÃO DETERGENTE PARA CONTROLE DE CROSTA DE ÁGUA DURA, E, SOLUÇÃO DE LIMPEZA ALCALINA”

### CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere ao campo das composições detergentes alcalinas. Em particular, a presente invenção se refere a composições detergentes alcalinas de baixo teor de fósforo incluindo um copolímero de ácido carboxílico e poli(óxido de alquilenos) para controle de crosta de água.

### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] O nível de dureza na água pode ter um efeito prejudicial em muitos sistemas. Por exemplo, quando água dura sozinha, ou em conjunto com composições de limpeza, entra em contato com uma superfície, ela pode causar precipitação da crosta da água dura na superfície em contato. Incrustação é a precipitação de um sal de uma solução que é supersaturada com relação ao sal. No geral, água dura se refere à água tendo um nível total de íons de cálcio e magnésio em excesso de cerca de 100 ppm, expresso em unidades de ppm de carbonato de cálcio. Frequentemente, a razão molar de cálcio para magnésio em água dura é cerca de 2:1 ou cerca de 3:1. Embora a maioria dos locais tenha água dura, dureza da água tende a variar de um local para o outro.

[003] Água dura também é conhecida por reduzir a eficácia dos detergentes alcalinos convencionais usados no cuidado de veículo, lavagem de louças, lavanderia, alimento e bebida e aplicações de limpeza de superfície dura. Um método para neutralizar isto inclui adicionar agentes quelantes ou agente sequestrantes nas composições deterativas que devem ser misturadas com água dura em uma quantidade suficiente para lidar com a dureza. Entretanto, em muitos casos, a dureza da água excede a capacidade quelante da composição. Consequentemente, íons de cálcio livres podem ser disponíveis para causar precipitação, ou atacar os componentes ativos da

composição, causando outros efeitos prejudiciais, tais como fraca efetividade de limpeza ou desenvolvimento de crosta de cal.

[004] Detergentes alcalinos, particularmente os destinados ao uso institucional e comercial, geralmente contêm fosfatos, ácido nitriloacético (NTA) ou ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) como um agente sequestrante para sequestrar íons metálicos associados com água dura, tais como cálcio, magnésio e ferro e também remover sujeiras.

[005] Em particular, NTA, EDTA ou polifosfatos, tal como tripolifosfato de sódio e seus sais são usados em detergentes em virtude de sua capacidade de solubilizar sais inorgânicos e/ou sujeiras pré-existentes. Quando sais de cálcio, magnésio precipitam, os cristais podem se prender à superfície sendo limpa e causar efeitos indesejáveis. Por exemplo, precipitação de carbonato de cálcio na superfície da louça pode, negativamente, impactar na aparência estética da louça, dando um aspecto não limpo. A capacidade de NTA, EDTA e polifosfatos de remover íons metálicos facilita a detergência da solução evitando a precipitação da dureza, ajudando na remoção da sujeira e/ou evitando a redeposição da sujeira durante o processo de lavagem.

[006] Embora efetivos, fosfatos e NTA são sujeitos a regulamentações governamentais devido às preocupações ambientais e de saúde. Embora EDTA não seja atualmente regulamentado, acredita-se que as regulamentações governamentais podem ser implementadas devido à persistência ambiental. Desta forma, há uma necessidade na técnica de uma composição de limpeza alternativa e, preferivelmente, ecológica que possa reduzir o teor de composto contendo fósforo, tal como fosfatos, fosfonatos, fosfitos e polímeros de fosfinato acrílico, bem como aminocarboxilatos persistentes, tais como NTA e EDTA.

[007] Desta forma, é um objetivo aqui prover um melhor processo para a prevenção de crosta em limpeza alcalina, tal como a usada na lavagem

de louças, limpeza da superfície dura ou CIP, lavagem de carro, limpeza de instrumento, limpeza da torre do aquecedor ou refrigerador, limpeza de roupas e similares.

[008] É um outro objetivo prover composições de controle de crosta que podem ser usadas em conjunto com uma composição de limpeza para prevenção de depósitos de crosta não somente nas superfícies a ser limpas, mas também nos componentes da máquina de limpeza em si.

[009] Outros objetivos, aspectos e vantagens desta invenção ficarão evidentes por um versado na técnica em vista da seguinte descrição, dos desenhos e das reivindicações em anexo.

## SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0010] Uma modalidade da presente invenção provê uma composição detergente incluindo um copolímero (A) definido a seguir (incluindo, em algumas modalidades, copolímeros tendo um peso molecular de cerca de 1.000 a 50.000 g/mol) para controle de crosta e um hidróxido de metal alcalino. A composição detergente, de acordo com a presente invenção, pode conter um ou mais polímeros adicionais e/ou um fosfonato. Exemplos de polímeros adicionais adequados incluem poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), homopolímeros de poli(ácido maleico), copolímeros de ácidos acrílico, metacrílico ou maleico (e combinações dos mesmos). Outros polímeros adicionais que podem ser incluídos são copolímeros ou terpolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico e/ou ácido maleico. Tais polímeros adicionais podem ser hidrofobicamente modificados. Estes e outros polímeros adequados para uso de acordo com as composições detergentes da invenção são apresentados na descrição da invenção. Preferivelmente, os detergentes da invenção mantêm a limpeza, enquanto que também controlam a crosta da água dura em aplicações de detergente entre cerca de pH 9,5 e 13.

[0011] Embora múltiplas modalidades sejam descritas, ainda outras modalidades da presente invenção ficarão evidentes para os versados na

técnica a partir da descrição detalhada, que mostra e descreve modalidades ilustrativas da invenção. Desta forma, os desenhos e descrição detalhada devem ser considerados como de natureza ilustrativa e não restritiva.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0012] As composições detergentes da presente invenção incluem um hidróxido de metal alcalino e um copolímero (A). Além do mais, as composições detergentes de acordo com a presente invenção são livres de fosfato e elas podem ser livres de NTA para atender certos padrões regulatórios. As composições detergentes de acordo com a presente invenção podem ser usadas para lavagem de louças com máquina e manual, pré-encharcamentos, lavanderia e limpeza e descoloração de tecido, limpeza e descoloração de carpete, limpeza de veículo e aplicações de cuidado, limpeza e descoloração de superfície, limpeza e descoloração de cozinha e banheiro, limpeza e descoloração de chão, limpeza em locais de operação, limpeza e descoloração de propósitos gerais e/ou limpadores industriais ou domésticos. A composição pode ser na forma de um concentrado líquido, uma solução de uso, um bloco sólido, grânulos ou um pó.

[0013] As modalidades desta invenção não são limitadas a composições detergentes sólidas particulares, uma vez que elas podem variar. Adicionalmente se deve entender que toda terminologia usada aqui é para o propósito de descrever as modalidades particulares somente e não deve ser, de nenhuma maneira, limitante do escopo. Por exemplo, da forma usada neste pedido de patente e as reivindicações em anexo, as formas singulares “um”, “uma”, “o” e “a” podem incluir referências no plural, a menos que o contexto claramente indique de outra forma. Adicionalmente, todas as unidades, prefixos e símbolos podem ser denotadas na sua forma aceita SI. Faixas numéricas citadas no pedido de patente são inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro a faixa definida.

[0014] De maneira tal que a presente invenção possa ser mais

prontamente entendida, certos termos são primeiramente definidos. A menos que de outra forma definida, todos os termos técnicos e científicos aqui usados têm o mesmo significado comumente entendidos por um versado na técnica à qual as modalidades da invenção pertencem. Muitos métodos e materiais similares, modificados ou equivalentes aos aqui descritos, podem ser usados na prática das modalidades da presente invenção sem experimentação indevida, os materiais e métodos preferidos são aqui descritos. Na descrição e reivindicação das modalidades da presente invenção, a seguinte terminologia será usada de acordo com as de funções apresentadas a seguir.

[0015] O termo “cerca de”, da forma aqui usada, se refere à variação na quantidade numérica que pode ocorrer, por exemplo, por meio de procedimentos de medição e manuseio de líquido típicos usados para preparar concentrados ou usar soluções no mundo real; através do erro inadvertido nestes procedimentos; através das diferenças na fabricação, fonte, ou pureza dos ingredientes usados para preparar as composições ou realizar os métodos; e similares. O termo “cerca de” também engloba quantidades que diferem devido às diferentes condições de equilíbrio para uma composição que resulta de uma mistura inicial particular. Sejam modificadas pelo termo “cerca de” ou não, as reivindicações incluem equivalentes às quantidades.

[0016] O termo “limpeza”, da forma aqui usada, se refere à realização ou ajuda em qualquer remoção, clareamento, redução da população microbiana de sujeira ou combinação dos mesmos.

[0017] O termo “porcentagem em peso”, “% em peso”, “porcento em peso”, e variações dos mesmos, da forma aqui usada, se referem à concentração de uma substância como o peso da substância dividido pelo peso total da composição e multiplicado por 100. Entende-se que, da forma aqui usada, “porcentagem”, “%”, e similares devem ser sinônimos de “porcentagem em peso”, “% em peso”, etc.

[0018] Os métodos e composições da presente invenção podem compreender, consistir essencialmente em, ou consistir nos componentes e ingredientes da presente invenção, bem como outros ingredientes aqui descritos. Da forma aqui usada, “que consiste essencialmente em” significa que os métodos e composições podem incluir etapas, componentes ou ingredientes adicionais, mas somente se as etapas, componentes ou ingredientes adicionais não materialmente alterarem as características básicas e inéditas dos métodos e composições reivindicados.

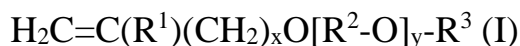
### **Agentes de controle de crosta de copolímero**

[0019] As composições detergentes de acordo com a invenção incluem um hidróxido de metal alcalino e um copolímero (A) para controlar crosta da água dura.

[0020] Os agentes de controle de crosta dura são copolímeros tendo os seguintes monômeros na forma copolimerizada:

a1) 30 a 95% em peso de pelo menos um ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilenicamente insaturado ou um anidrido ou sal do mesmo,

a2) 5 a 70% em peso de pelo menos um monômero não iônico da fórmula (I)



em que R<sup>1</sup> é hidrogênio ou metila, R<sup>2</sup> é alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> idêntico ou diferente, reto ou ramificado, em que R<sup>2</sup>-O pode ser arranjado em blocos ou aleatoriamente e R<sup>3</sup> é hidrogênio ou um alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadeia reta ou ramificada, x é 0, 1 ou 2 e y é um número de 3 a 50,

a3) 0 a 30% em peso de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados adicionais que são polimerizáveis com a1) e a2),

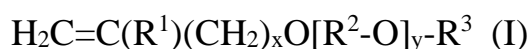
onde a soma de a1), a2) e a3) adiciona até 100% em peso.

[0021] Como monômero a1), copolímero (A) compreende 30 a 95% em peso de pelo menos um ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilenicamente insaturado, anidrido ou um sal do mesmo.

[0022] Ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilenicamente insaturados adequados são especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido vinilacético, ácido alilacético, ácido crotônico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacônico e ácido itacônico e os sais solúveis em água dos mesmos. Quando ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilenicamente insaturados mencionados podem formar anidridos, os últimos também são adequados como monômeros a1), por exemplo, anidrido maleico e anidrido itacônico.

[0023] Ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilenicamente insaturados preferidos são ácido acrílico e ácido metacrílico e os sais solúveis em água dos mesmos. Sais solúveis em água são especialmente os sais de sódio e potássio dos ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilenicamente insaturados.

[0024] Como monômero a2), copolímero (A) compreende 5 a 70% em peso de pelo menos um monômero não iônico da fórmula (I)



em que R<sup>1</sup> é hidrogênio ou metila, R<sup>2</sup> é alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> idêntico ou diferente que pode ser reto ou ramificado e em que R<sup>2</sup>-O pode ser arranjado em blocos ou aleatoriamente e R<sup>3</sup> é hidrogênio ou um alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadeia reta ou ramificada, x é 0, 1, 2 e y é de 3 a 50.

[0025] Os grupos R<sup>2</sup>-O podem ser arranjados em blocos ou aleatoriamente, isto é, em um ou mais blocos de óxido de alquilenos idêntico e adicionalmente aleatoriamente em um ou mais blocos de dois ou mais óxidos de alquilenos diferentes. Isto também está incluído pelas palavras “arranjado em blocos ou aleatoriamente”.

[0026] Monômeros não iônicos preferidos a2) são os com base em alil álcool (R<sup>1</sup>=H; x=1) e isoprenol (R<sup>1</sup>=metila; x=2).

[0027] O monômero não iônico a2) compreende preferivelmente uma média de 8 a 40, mais preferivelmente 10 a 30, especialmente 10 a 25, unidades de óxido de alquilenos. O índice y na fórmula (I) é baseado no



número médio de unidades de óxido de alquilenos.

[0028] Unidades de óxido de alquilenos  $R^2-O$  preferidas são óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno e óxido de 1,2-butileno, dando preferência particular ao óxido de etileno e óxido de 1,2-propileno.

[0029] Em uma modalidade específica, os monômeros não iônicos a2) compreendem somente unidades de óxido de etileno. Em uma modalidade específica adicional, os monômeros não iônicos a2) compreendem unidades de óxido de etileno e óxido de 1,2-propileno, que podem ser arranjadas em blocos ou aleatoriamente.

[0030]  $R^3$  é preferivelmente hidrogênio ou metila.

[0031] Como monômero a3), copolímero (A) pode compreender 0 a 30% em peso de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados adicionais polimerizáveis com a1) e a2).

[0032] Monômeros etilenicamente insaturados adicionais usados a3) incluem, por exemplo, acrilamida, t-butilacrilamida, acetato de vinila, vinil metil éter, hidroxibutil vinil éter, 1-vinilpirrolidona, 1-vinilcaprolactama, 1-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, metacrilato de metila, acrilato de etila, isobuteno, di-isobuteno, isoprenol, 1-alquenos, tais como 1-octeno, N,N-dimetilacrilamida e estireno.

[0033] A proporção de monômeros copolimerizados a1), especialmente de ácido acrílico copolimerizado, ácido metacrílico ou de um sal solúvel em água destes ácidos, é preferivelmente 30 a 95% em peso, é preferivelmente 40 a 95% em peso, mais preferivelmente 45 a 90% em peso e especialmente preferivelmente 50 a 85% em peso. A proporção a2) das unidades de monômero da fórmula (I) é preferivelmente 5 a 70% em peso, é preferivelmente 5 a 60% em peso, mais preferivelmente 5 a 50% em peso e especialmente 10 a 50% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como sendo inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

[0034] Se monômeros a3) estiverem presentes no copolímero (A), a proporção do mesmo é preferivelmente até 20% em peso, mais preferivelmente até 15% em peso e especialmente até 10% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

[0035] Copolímeros (A) preferivelmente têm um peso molecular médio  $M_w$  de 1.000 a 200.000 g/mol, preferivelmente de 1.000 a 100.000 g/mol, mais preferivelmente de 1.000 a 50.000 g/mol, determinado por cromatografia de permeação em gel a temperatura ambiente com água (valor de pH 7) como um eluente contra padrões de poliacrilato. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas dos pesos moleculares citados são entendidas como sendo inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

[0036] Os valores K dos copolímeros (A) são preferivelmente na faixa de 15 a 100, preferivelmente 20 a 80, mais preferivelmente 30 a 50, medido a pH 7 em 1% em peso de solução aquosa a 25°C de acordo com H. Fikentscher, Cellulose-Chemie volume 13, páginas 58-64 e 71-74 (1932). Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

[0037] Copolímeros (A) podem ser preparados por polimerização de radicais livres dos respectivos monômeros. É possível trabalhar por qualquer processo de polimerização de radicais livres conhecido. Além de polimerização em massa, deve-se mencionar especialmente os processos de polimerização em solução e polimerização em emulsão, preferência sendo dada à polimerização em solução.

[0038] A polimerização é preferivelmente realizada em água como um solvente. Entretanto, ela também pode ser realizada em solventes

alcoólicos, especialmente álcoois C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como metanol, etanol e isopropanol, ou misturas destes solventes com água.

[0039] Iniciadores de polimerização adequados são compostos que se decompõe termicamente, por um mecanismo redox ou fotoquimicamente (fotoiniciadores) para formar radicais livres.

[0040] Entre os iniciadores de polimerização termicamente ativos, é dada preferência aos iniciadores tendo uma temperatura de decomposição na faixa de 20 a 180°C, especialmente de 50 a 90°C. Exemplos de iniciadores térmicos adequados são peroxo compostos inorgânicos, tais como peroxodissulfatos (peroxodissulfato de amônio e preferivelmente peroxodissulfato de sódio), peroxosulfatos, percarbonatos e peróxido de hidrogênio; peroxo compostos orgânicos, tais como peróxido de diacetila, peróxido de di-terc-butila, peróxido de diamila, peróxido de dioctanoíla, peróxido de didecanoíla, peróxido de dilauroíla, peróxido de dibenzoíla, peróxido de bis(o-tolila), peróxido de succinila, perneodecanoato de terc-butila, perbenzoato de terc-butila, perisobutirato de terc-butila, perpivalato de terc-butila, peroctoato de terc-butila, perneodecanoato de terc-butila, perbenzoato de terc-butila, peróxido de terc-butila, hidroperóxido de terc-butila, hidroperóxido de cumeno, peróxi-2-etil-hetanoato de terc-butila e peroxidicarbamato de di-isopropila; azo compostos, tais como 2,2'-azobisisobutironitrila, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila) e dicloridrato de azobis(2-amidopropano).

[0041] Qualquer dos iniciadores anteriores pode ser usado em combinação com compostos de redução como sistemas iniciador/regulador. Exemplos de tais compostos de redução incluem compostos de fósforo, tais como ácido fosforoso, hipofosfitos e fosfinatos, compostos de enxofre, tais como hidrogenossulfato de sódio, sulfito de sódio e formaldeído-sulfoxilato de sódio e hidrazina.

[0042] Também frequentemente usados são sistemas de iniciador

redox que consistem em um peroxo composto, um sal metálico e um agente de redução. Exemplos de peroxo compostos adequados são peróxido de hidrogênio, peroxodissulfato (como o sal de amônio, sódio ou potássio), peroxossulfatos e peroxo compostos orgânicos, tais como hidroperóxido de terc-butila, hidroperóxido de cumeno ou peróxido de dibenzoíla. Sais metálicos adequados são, em particular, sais de ferro (II), tal como sulfato de ferro (II) hepta-hidratado. Agentes de redução são sulfito de sódio, o sal de dissódio do ácido 2-hidróxi-2-sulfinatoacético, o sal de dissódio de ácido 2-hidróxi-2-sulfonatoacético, sódio hidroximetanosulfinato, ácido ascórbico, ácido isoascórbico ou misturas dos mesmos.

[0043] Exemplos de fotoiniciadores adequados são benzofenona, acetofenona, benzil dialquil cetonas e derivados dos mesmos.

[0044] É dada preferência ao uso de iniciadores térmicos, preferência sendo dada a peroxo compostos inorgânicos, especialmente peroxodissulfato de sódio. Os peroxo compostos são particularmente vantajosamente usados em combinação com agentes de redução contendo enxofre, especialmente hidrogenossulfato de sódio, como o sistema iniciador redox. No caso de usar este sistema iniciador/regulador, copolímeros compreendendo  $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$  e/ou  $-\text{SO}_4^- \text{Na}^+$  como grupos finais são obtidos, que são notáveis para força de limpeza excepcional e ação que inibe a crosta.

[0045] Alternativamente, também é possível usar sistemas iniciador/regulador contendo fósforo, por exemplo, hipofosfitos/fosfinatos.

[0046] As quantidades de fotoiniciador e sistema iniciador/regulador deveriam ser combinados às substâncias usadas em cada caso. Se, por exemplo, o sistema peroxodissulfato/hidrogenossulfito preferido for usado, tipicamente 2 a 6% em peso, preferivelmente 3 a 5% em peso de peroxodissulfato e geralmente 5 a 30% em peso, preferivelmente 5 a 10% em peso de hidrogenossulfito são usados com base, em cada caso, nos monômeros a1) e a2) e opcionalmente a3).

[0047] Se desejado, também é possível usar reguladores de polimerização. Exemplos adequados são compostos de enxofre, tais como mercaptoetanol, 2-etil-hexil tioglicolato, ácido tioglicólico e dodecil mercaptano. Quando reguladores de polimerização são usados, a quantidade dos mesmos usadas é geralmente 0,1 a 15% em peso, preferivelmente 0,1 a 5% em peso e mais preferivelmente 0,1 a 2,5% em peso, com base nos monômeros a1) e a2) e opcionalmente a3).

[0048] A temperatura de polimerização é geralmente 20 a 200°C, preferivelmente 20 a 150°C e mais preferivelmente 20 a 120°C.

[0049] A polimerização pode ser realizada em pressão atmosférica, mas é preferivelmente realizada em um sistema fechado mediante pressão autógena que desenvolve.

[0050] Copolímero (A) pode ser obtido no estado ácido, mas eles também podem, se desejado para aplicação, ser neutralizados ou parcialmente neutralizados pela adição de bases, especialmente de solução hidróxido de sódio, o mais cedo possível durante a polimerização ou depois que a polimerização terminou. O pH preferido das soluções aquosas é na faixa de 3 a 8,5.

[0051] Copolímero (A) pode ser usado diretamente na forma das soluções aquosas obtidas no curso da preparação por meio de polimerização em solvente em água, ou na forma seca (obtida, por exemplo, por secagem por pulverização, granulação por pulverização, secagem fluidizada por pulverização, secagem em rolo ou secagem por congelamento).

[0052] Em um aspecto adicional da invenção, copolímero (A) pode incluir unidades de monômero adicionais, além das unidades a1), a2) e opcionalmente a3) aqui descritas, até o ponto em que a(s) unidade(s) de monômero adicional(is) não interfira(m) com a solidificação e/ou controle de crosta provida pelas composições detergentes e/ou os benefícios de desempenho adicionais aqui descritos. Em um aspecto preferido, os

copolímeros (A) não incluem unidades de monômero adicionais.

[0053] Em uma modalidade, uma composição detergente de acordo com a invenção pode conter menos que 60% em peso (quantidade ativa) do copolímero (A), mais particularmente, menos que cerca de 55% em peso do copolímero (A). Em uma outra modalidade, uma composição detergente de acordo com a invenção pode conter entre cerca de 5% e 50% em peso dos agentes de controle de crosta de água dura do copolímero, mais particularmente, entre cerca de 10% e 40% em peso de copolímero (A).

### **Fonte de Alcalinidade**

[0054] Composições detergentes de acordo com a invenção incluem pelo menos cerca de 50% de hidróxido de metal alcalino para melhorar limpeza e melhorar o desempenho de remoção da sujeira. No geral, espera-se que uma composição detergente concentrada inclua a fonte alcalina em uma quantidade de pelo menos cerca de 50% em peso de hidróxido de metal alcalino. De maneira a prover ambiente suficiente para outros componentes, o hidróxido de metal alcalino concentrado pode ser provido no concentrado em uma quantidade de menos que cerca de 95% em peso, menos que cerca de 90% em peso, ou menos que cerca de 85% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

[0055] Uma quantidade efetiva de uma ou mais fontes alcalinas deveria ser considerada como uma quantidade que provê uma composição de uso tendo um pH de pelo menos cerca de 8 e normalmente entre cerca de 9,5 e 14. Quando a composição de uso tem um pH entre cerca de 8 e cerca de 10, ela pode ser considerada moderadamente alcalina e quando o pH for maior que cerca de 13, a composição de uso pode ser considerada cáustica. Em algumas circunstâncias, a composição detergente pode prover uma composição de uso que é usada em níveis de pH abaixo de cerca de 8. Em tais composições, a fonte alcalina pode ser omitida e agentes de ajuste de pH

adicionais podem ser usados para prover a composição de uso com o pH desejado. Exemplos de fontes alcalinas adequadas da composição detergente incluem, mas sem se limitar a, carbonatos de metal alcalino e hidróxidos de metal alcalino. Em um aspecto preferido, a fonte de alcalinidade é um hidróxido de metal alcalino. Carbonatos de metal alcalino exemplares que podem ser usados incluem, mas sem se limitar a: carbonato, bicarbonato, sesquicarbonato de sódio ou potássio e misturas dos mesmos.

[0056] Hidróxidos de metal alcalino exemplares que podem ser usados incluem, mas sem se limitar a, hidróxido de sódio, lítio ou potássio, preferência sendo dada a hidróxido de sódio. O hidróxido de metal alcalino pode ser adicionado à composição detergente em qualquer forma conhecida na técnica, incluindo como grânulos sólidos, dissolvido em uma solução aquosa, ou uma combinação dos mesmos. Hidróxidos de metal alcalino são comercialmente disponíveis como um sólido na forma de sólidos ou grânulos comprimidos tendo uma mistura de tamanhos de partícula que varia de cerca de 12 a 100 mesh U.S. ou como uma solução aquosa como, por exemplo, uma solução 45% e um 50% em peso. Em uma modalidade, o hidróxido de metal alcalino é adicionado na forma de uma solução aquosa, particularmente uma solução de hidróxido 50% em peso, para reduzir a quantidade de calor gerado na composição devido à hidratação do material alcalino sólido.

[0057] Além da primeira fonte de alcalinidade, a composição detergente pode compreender uma fonte de alcalinidade secundária. Exemplos de fontes alcalinas secundárias usadas incluem, mas sem se limitar a: silicatos de metal, tais como silicato ou metassilicato de sódio ou potássio; carbonatos de metal, tal como carbonato, bicarbonato, sesquicarbonato de sódio ou potássio e misturas dos mesmos; boratos de metal, tal como borato de sódio ou potássio; e etanolaminas e aminas. Tais agentes de alcalinidade são comumente disponíveis tanto na forma aquosa quanto de pó, ambas as quais são usadas na formulação das presentes composições detergentes.

[0058] Silicatos exemplares incluem por exemplo, silicatos tipo lâmina cristalina com a fórmula geral  $\text{NaMSi}_a\text{O}_{2a+1} \cdot b\text{H}_2\text{O}$ , onde M é sódio ou hidrogênio, a é de 1,9 a 22, preferivelmente de 1,9 a 4, valores particularmente preferidos para a sendo 2, 3 ou 4 e b é de 0 a 33, preferivelmente 0 a 20. Além do mais, silicatos de sódio amorfos com uma razão  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 1 a 3,5, preferivelmente de 1,6 a 3 e especialmente de 2 a 2,8 podem ser usados.

[0059] Composições detergentes de acordo com a invenção são livres de fosfato. Livre de fosfato (também referido como “livre de fosfato”) significa uma composição detergente de acordo com a presente invenção contém menos que aproximadamente 0,5% em peso, mais particularmente, menos que aproximadamente 0,1% em peso e ainda mais particularmente menos que aproximadamente 0,01% em peso de fosfato com base no teor de sólidos totais da dita composição detergente. Em outras modalidades da invenção, as composições detergentes são composições de baixo teor de fosfato contendo abaixo de pelo menos cerca de 20% em peso de fosfato, abaixo de pelo menos cerca de 10% em peso, abaixo de pelo menos cerca de 5% em peso, ou abaixo de pelo menos cerca de 1% em peso.

[0060] As composições detergentes de acordo com a invenção podem, além do mais, ser livres de NTA (também referido como “sem NTA”) que significa uma composição concentrada tendo menos que aproximadamente 0,5% em peso, menos que aproximadamente 0,1% em peso e frequentemente menos que aproximadamente 0,01% em peso de NTA com base no teor de sólidos da dita composição detergente.

#### **Polímero/fosfonato adicional opcional**

[0061] Composições detergentes de acordo com a presente invenção podem conter um ou mais polímeros adicionais ou um fosfonato além de copolímero (A). Exemplos de polímeros adicionais adequados incluem poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), homopolímeros de poli(ácido



maleico), copolímeros de ácidos acrílico, metacrílico ou maleico (e combinações dos mesmos). Outros polímeros que podem ser incluídos são polímeros, copolímeros ou terpolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, e/ou ácido maleico. Qualquer um dos polímeros adicionais pode ser hidrofobicamente modificado. Polímero adicional, se presente, no geral está presente em uma quantidade de cerca de 0 a 20% em peso; preferivelmente de cerca de 0 a 15% em peso e mais preferivelmente de cerca de 0 a 10% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

[0062] Em um aspecto, composições detergentes de acordo com a presente invenção podem incluir além do copolímero (A) policarboxilatos, que podem ser hidrofílica ou hidrofobicamente modificados. Em um aspecto, os polímeros de policarboxilato adicionais podem estar presentes em quantidades até cerca de 20% em peso.

[0063] Exemplos adequados são sais de metais alcalinos de homo- e copolímeros de ácido acrílico ou de ácido metacrílico. Adequados para copolimerização são ácidos dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados, tais como ácido maleico, ácido fumárico, anidrido maleico, ácido itacônico e ácido citracônico. Um policarboxilato adequado é especialmente poli(ácido acrílico), que preferivelmente tem uma massa molar ( $M_w$ ) de 1.000 a 40.000 g/mol. Devido à sua solubilidade superior, entre este grupo, pode ser dada preferência ao poli(ácido acrílico) de cadeia curta que tem uma massa molar ( $M_w$ ) de 1.000 a 10.000 g/mol, especialmente 1.000 a 8.000 g/mol. Também adequados são policarboxilatos copoliméricos, especialmente os de ácido acrílico com ácido metacrílico e de ácido acrílico ou ácido metacrílico com ácido maleico e/ou ácido fumárico.

[0064] Também é possível usar copolímeros de pelo menos um monômero do grupo que consiste em ácidos mono- ou dicarboxílicos  $C_3$ - $C_{10}$

monoetilenicamente insaturados ou anidridos dos mesmos, tais como ácido maleico, anidrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacônico e ácido citracônico com pelo menos um monômero hidrofílica ou hidrofobicamente modificado, da forma aqui enumerada.

[0065] Monômeros hidrofóbicos adequados são, por exemplo, isobuteno, di-isobuteno, buteno, penteno, hexeno e estireno, olefinas tendo 10 ou mais átomos de carbono ou misturas dos mesmos, por exemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno e 1-hexacoseno, C<sub>22</sub>-alfa-olefina, uma mistura de C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>-alfa-olefinas e poli-isobuteno tendo uma média de 12 a 100 átomos de carbono.

[0066] Monômeros hidrofílicos adequados são monômeros com grupos sulfonato ou fosfonato e monômeros não iônicos com uma função hidroxila ou grupos de óxido de alquilenos. Exemplos incluem: alil álcool, isoprenol, metóxi polietileno glicol (met)acrilato, metóxi polipropileno glicol (met)acrilato, metóxi polibutileno glicol (met)acrilato, metóxi poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) (met)acrilato, etóxi polietileno glicol (met)acrilato, etóxi polipropileno glicol (met)acrilato, etóxi polibutileno glicol (met)acrilato e etóxi poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) (met)-acrilato. Os polialquilenos glicóis compreendem 3 a 50, especialmente 5 a 40 e em particular 10 a 30 unidades de óxido de alquilenos.

[0067] Monômeros contendo enxofre particularmente preferidos são ácido 1-acrilamido-1-propanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-propanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanossulfônico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropane-sulfônico, ácido alilsulfônico, ácido metalilsulfônico, ácido aliloxibenzenossulfônico, ácido metaliloxibenzenossulfônico, ácido 2-hidróxi-3-(2-propenilóxi)propanossulfônico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido vinilsulfônico, acrilato de 3-sulfopropila,

metacrilato de 2-sulfoetila, metacrilato de 3-sulfopropila, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida e sais dos ácidos mencionados, tais como os sais de sódio, potássio ou amônio dos mesmos.

[0068] Monômeros contendo grupos fosfonato particularmente preferidos são ácido vinilfosfônico e sais dos mesmos.

[0069] Além do mais, também é possível adicionalmente usar polímeros anfóteros e catiônicos.

[0070] Exemplos dos fosfonatos incluem, mas sem se limitar a: ácido 2-fosfinobutano-1,2,4-tri carboxílico (PBTC), 1-hidroxietano-1, 1 ácido - difosfônico,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ ; aminotri(ácido metilenofosfônico),  $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_3$ ; aminotri(metilenofosfonato), sal de sódio (ATMP),  $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{ONa})_2]_3$ ; 2-hidroxietiliminobis(ácido metilenofosfônico),  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ ; dietilenotriaminapenta(ácido metilenofosfônico),  $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ ; dietilenotriaminapenta(metilenofosfonato), sal de sódio (DTPMP),  $\text{C}_9\text{H}_{(28-x)}\text{N}_3\text{Na}_x\text{O}_{15}\text{P}_5$  ( $x=7$ ); hexametilenodiamina(tetrametilenofosfonato), sal de potássio,  $\text{C}_{10}\text{H}_{(28-x)}\text{N}_2\text{K}_x\text{O}_{12}\text{P}_4$  ( $x=6$ ); bis(hexametileno)triamina(ácido pentametilenofosfônico),  $(\text{HO}_2)\text{POCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ ; e ácido fosforoso,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Fosfonatos preferidos são PBTC, HEDP, ATMP e DTPMP. Um fosfonato neutralizado ou alcalino, ou uma combinação do fosfonato com uma fonte alcalina, antes de ser adicionado na mistura, de maneira tal que haja pouco ou nenhum calor ou gás gerado por uma reação de neutralização quando o fosfonato é adicionado é preferido. Em uma modalidade, entretanto, a composição é livre de fosfato.

## Água

[0071] As composições detergentes de acordo com a invenção podem compreender água em quantidades que variam dependendo das técnicas para processar a composição.

[0072] Água provê um meio que dissolve, suspende ou carrega os

outros componentes da composição. Água também pode funcionar para dispensar e umectar a composição da invenção em um indivíduo.

[0073] Em algumas modalidades, água constitui uma grande porção das composições detergentes da invenção e pode ser o equilíbrio da composição detergente além da fonte de alcalinidade, copolímero (A), ingredientes adicionais e similares. A quantidade e tipo de água dependerão da natureza da composição como um todo, do armazenamento ambiental e método de aplicação, incluindo concentração da composição, forma da composição e método de dispensação pretendido, entre outros fatores. Notavelmente, o carreador deveria ser escolhido e usado a uma concentração que não inibe a eficácia dos componentes funcionais na composição da invenção para o uso pretendido, por exemplo, branqueamento, sanitização, limpeza.

[0074] Em certas modalidades, a presente composição inclui cerca de 1 a cerca de 90% em peso de água, cerca de 10 a cerca de 80% em peso de água, cerca de 20 a cerca de 60% em peso de água, ou cerca de 30 a cerca de 40% em peso de água. Entende-se que todos os valores e faixas entre estes valores e faixas estão englobados pela presente invenção.

[0075] Mediante o preparo de uma composição detergente sólida, água pode estar presente nas faixas entre cerca de 15% e cerca de 50% em peso, particularmente entre cerca de 20% e cerca de 45% em peso e mais particularmente entre cerca de 22% e cerca de 40% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

### **Materiais funcionais adicionais**

[0076] Os componentes da composição detergente de acordo com a presente invenção podem ser combinados com vários componentes funcionais adicionais. Em algumas modalidades, fonte de hidróxido de metal alcalino e

copolímero (A) e água constituem uma grande quantidade, ou mesmo substancialmente todo o peso total da composição detergente, por exemplo, em modalidades tendo poucos ou nenhum material funcional adicional disposto nela. Nestas modalidades, as faixas de concentração dos componentes providas anteriormente para a composição detergente são representativas das faixas dos mesmos componentes na composição detergente.

[0077] Para o propósito deste pedido de patente, o termo “materiais funcionais” inclui um material que, quando disperso ou dissolvido em uma solução de uso e/ou concentrada, tal como aquosa, provê um propósito benéfico em um uso particular. Alguns exemplos particulares dos materiais funcionais são discutidos em mais detalhes a seguir, embora os materiais particulares discutidos sejam dados a título de exemplo somente e que uma ampla variedade de outros materiais funcionais pode ser usada. Por exemplo, muitos dos materiais funcionais discutidos a seguir se referem aos materiais usados em aplicações de limpeza e/ou descoloração. Entretanto, outras modalidades podem incluir materiais funcionais para uso em outras aplicações.

### **Tensoativos**

[0078] Composições detergentes de acordo com a presente invenção podem incluir pelo menos um agente de limpeza compreendendo um tensoativo ou sistema de tensoativo. Uma variedade de tensoativos pode ser usada nas composições detergentes inventivas incluindo, mas sem se limitar a: tensoativos aniônicos, não iônicos, catiônicos e zwitteriônicos. Em um aspecto preferido, tensoativos não iônicos estão incluídos em composições detergentes de acordo com a presente invenção. Tensoativos são um componente ideal das composições detergentes de acordo com a presente invenção e podem ser excluídos do concentrado. Tensoativos exemplares que podem ser usados são comercialmente disponíveis de inúmeras fontes. Para

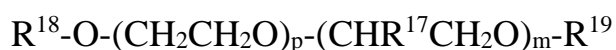
uma discussão de tensoativos, ver Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Terceira Edição, volume 8, páginas 900-912. Quando a composição detergente inclui um agente de limpeza, o agente de limpeza é provido em uma quantidade efetiva para prover um nível de limpeza desejado. A composição detergente, quando provida como um concentrado, pode incluir o agente de limpeza em uma faixa de cerca de 0,05% a cerca de 20% em peso, cerca de 0,5% a cerca de 15% em peso, cerca de 1% a cerca de 15% em peso, cerca de 1,5% a cerca de 10% em peso e cerca de 2% a cerca de 8% em peso. Faixas exemplares adicionais de tensoativo em um concentrado incluem cerca de 0,5% a cerca de 8% em peso e cerca de 1% a cerca de 5% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

[0079] Exemplos de tensoativos aniônicos usados nas composições detergentes de acordo com a presente invenção incluem, mas sem se limitar a: carboxilatos, tais como alquilcarboxilatos e polialcoxycarboxilatos, carboxilatos de álcool etoxilado, carboxilatos de nonilfenol etoxilado; sulfonatos, tais como alquilsulfonatos, alquilbenzenossulfonatos, alquilarilsulfonatos, ésteres de ácido graxo sulfonados; sulfatos, tais como álcoois sulfatados, etoxilados de álcool sulfatado, alquilfenóis sulfatados, alquilsulfatos, sulfosuccinatos e alquiléter sulfatos. Tensoativos aniônicos exemplares incluem, mas sem se limitar a: alquilarilsulfonato de sódio, alfa-olefinasulfonato e sulfatos de álcool graxo.

[0080] Exemplos de tensoativos não iônicos usados nas composições detergentes de acordo com a presente invenção incluem, mas sem se limitar a, os que têm um polímero de poli(óxido de alquilenos) como uma porção da molécula de tensoativo. Tais tensoativos não iônicos incluem, mas sem se limitar a: polietileno glicol éteres finalizados com cloro-, benzil-, metil-, etil-, propil-, butil- e outros alquila de álcoois graxos; não iônicos livres de

poli(óxido de alquilenos), tais como alquil poliglicosídeos; ésteres de sorbitano e sacarose e seus etoxilados; aminas alcoxiladas, tal como etileno diamina alcoxilada; álcool alcoxilado, tais como álcool etoxilado propoxilado, álcool propoxilado, álcool propoxilado etoxilado propoxilados, álcool etoxilado butoxilados; nonilfenol etoxilado, polioxietileno glicol éter; ésteres de ácido carboxílico, tais como glicerol ésteres, polioxietileno ésteres, ésteres etoxilados e glicol de ácidos graxos; amidas carboxílicas, tais como condensados de dietanolamina, condensados de monoalcanolamina, amidas de ácido polioxietileno graxo; e copolímeros em bloco de poli(óxido de alquilenos). Um exemplo de um copolímero em bloco de óxido de etileno/óxido de propileno comercialmente disponível inclui, mas sem se limitar a, PLURONIC®, disponível da BASF Corporation, Florham Park, N.J. Um exemplo de um tensoativo de silicone comercialmente disponível inclui, mas sem se limitar a, ABIL® B8852, disponível da Goldschmidt Chemical Corporation, Hopewell, Va.

[0081] Exemplos adicionais de tensoativos não iônicos adequados para uso com composições detergentes de acordo com a invenção são tensoativos da fórmula geral



em que  $R^{18}$  é um radical alquila reto ou ramificado tendo 8 a 22 átomos de carbono,  $R^{17}$  e  $R^{19}$  são cada um independentemente hidrogênio ou um radical alquila reto ou ramificado tendo 1 a 10 átomos de carbono ou H, onde  $R^{17}$  é preferivelmente metila, p e m são cada um independentemente 0 a 300. Preferivelmente,  $p=1-100$  e  $m=0-30$ . Os tensoativos podem ser tanto copolímeros aleatórios quanto copolímeros em bloco, preferivelmente copolímeros em bloco.

[0082] Exemplos de tensoativos catiônicos que podem ser usados nas composições detergentes de acordo com a presente invenção incluem, mas sem se limitar a: aminas, tais como monoaminas primárias, secundárias e

terciárias com cadeias de alquila ou alquenila C<sub>18</sub>, alquilaminas etoxiladas, alcoxilados de etilenodiamina, imidazóis, tal como um 1-(2-hidroxietil)-2-imidazolina, um 2-alquil-1-(2-hidroxietil)-2-imidazolina e similares; e sais de amônio quaternário como, por exemplo, tensoativos de cloreto de amônio quaternário, tal como cloreto de n-alquil(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)dimetilbenzil amônio, cloreto de n-tetradecildimetilbenzilamônio mono-hidratado e um cloreto de amônio quaternário substituído por naftileno, tal como cloreto de dimetil-1-naftilmetilamônio. O tensoativo catiônico pode ser usado para prover propriedades de sanitização.

[0083] Exemplos de tensoativos zwitteriônicos que podem ser usados nas composições detergentes de acordo com a presente invenção incluem, mas sem se limitar a: betaínas, imidazolinas e propionatos.

[0084] Para composições detergentes destinadas para ser usadas em uma máquina de lavar pratos ou de lavar louças automática, os tensoativos selecionados, se o tensoativo presente for usado, podem ser os que proveem um nível aceitável de formação de espuma quando usados dentro de uma máquina de lavar pratos ou de lavar louças. Composições detergentes para uso nas máquinas de lavar pratos ou de lavar louças automáticas são geralmente consideradas composições de baixa formação de espuma. Tensoativos de baixa formação de espuma que proveem o nível desejado de atividade detergente são vantajosos em um ambiente, tal como uma máquina de lavar pratos onde a presença de grandes quantidades de formação de espuma pode ser problemática. Além de selecionar tensoativos de baixa formação de espuma, agentes desespumantes também podem ser utilizados para reduzir a geração de espuma. Desta forma, tensoativos que são considerados tensoativos de baixa formação de espuma podem ser usados. Além do mais, outros tensoativos podem ser usados em conjunto com um agente desespumante para controlar o nível de formação de espuma.

### **Construtor opcional**



[0085] Composições detergentes de acordo com a presente invenção podem incluir um ou mais agentes de construção, também chamados agente quelantes ou sequestrantes (por exemplo, construtores ou agentes de complexação) incluindo, mas sem se limitar a: um fosfonato, um aminoácido carboxílico, ou um poliacrilato. No geral, um agente quelante é uma molécula capaz de coordenar (isto é, ligar) os íons metálicos comumente encontrados na água natural para prevenir que os íons metálicos interfiram com a ação de outros ingredientes deterativos de uma composição de limpeza. Níveis preferíveis de adição de construtores que também podem ser agentes quelantes ou sequestrantes são entre cerca de 0,1% a cerca de 70% em peso, cerca de 1% a cerca de 60% em peso, ou cerca de 1,5% a cerca de 50% em peso. Se o detergente for provido como um concentrado, o concentrado pode incluir entre aproximadamente 1% a aproximadamente 60% em peso, entre aproximadamente 3% a aproximadamente 50% em peso e entre aproximadamente 6% a aproximadamente 45% em peso dos construtores. Faixas adicionais dos construtores incluem entre aproximadamente 3% a aproximadamente 20% em peso, entre aproximadamente 6% a aproximadamente 15% em peso, entre aproximadamente 25% a aproximadamente 50% em peso e entre aproximadamente 35% a aproximadamente 45% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

[0086] Exemplos de fosfonatos incluem, mas sem se limitar a: ácido 2-fosfinobutano-1,2,4-tri carboxílico (PBTC), 1-hidroxietano-1, ácido 1-difosfônico,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ ; aminotri(ácido metilenofosfônico),  $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_3$ ; aminotri(metilenofosfonato), sal de sódio (ATMP),  $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{ONa})_2]_3$ ; 2-hidroxietiliminobis(ácido metilenofosfônico),  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ ; dietilenotriaminapenta(ácido metilenofosfônico),  $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$ ; dietilenotriaminapenta

(metilenofosfonato), sal de sódio (DTPMP),  $C_9 H_{(28-x)} N_3 Na_x O_{15} P_5$  ( $x=7$ ); hexametenodiamina(tetrametenofosfonato), sal de potássio,  $C_{10} H_{(28-x)} N_2 K_x O_{12} P_4$  ( $x=6$ ); bis(hexameteno)triamina(ácido pentametenofosfônico),  $(HO_2)POCH_2 N[(CH_2)_2N[CH_2PO(OH)_2]_2]_2$ ; e ácido fosforoso,  $H_3PO_3$ . Fosfonatos preferidos são PBTC, HEDP, ATMP e DTPMP. Um fosfonato neutralizado ou alcalino, ou uma combinação do fosfonato com uma fonte alcalina antes de ser adicionada na mistura, de maneira tal que pouco ou nenhum calor ou gás seja gerado por uma reação de neutralização quando o fosfonato é adicionado é preferido. Em uma outra modalidade, entretanto, a composição de acordo com a presente invenção é livre de fosfonato.

[0087] Composições detergentes de acordo com a presente invenção podem conter um construtor a base de não fosfato. Embora vários componentes possam incluir quantidades traços de fósforo, carboxilatos, tais como citrato, tartrato ou gluconato também são adequados. Materiais de aminoácido carboxílico adequados contendo pouco ou nenhum NTA incluem, mas sem se limitar a: ácido N-hidroxietilaminodiacético, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), ácido hidroxietilenodiaminotetracético, ácido dietilenotriaminapentacético, ácido N-hidroxietil-etilenodiaminatriacético (HEDTA), ácido dietilenotriaminapentacético (DTPA), ácido hidroxietil-etilenodiaminatriacético e ácido metilglicinodiacético (MGDA), ácido- glutâmico ácido diacético (GLDA), ácido iminodisuccínico (IDA), ácido hidróxi-iminodisuccínico, ácido etilenodiaminadisuccínico (EDDS), ácido aspártico- ácido diacético e sais dos mesmos. Agentes de construção particularmente preferidos são MGDA e GLDA e sais dos mesmos e/ou outros ácidos similares tendo um grupo amino com um ácido carboxílico substituinte.

[0088] Em um aspecto, agentes de construção preferidos são selecionados do grupo que consiste em ácido etilenodiaminotetracético, ácido dietilenotriaminapentacético, ácido hidroxietil-etilenodiaminatriacético e ácido

metilglicinadiacético, ácido glutâmico-ácido diacético, ácido iminodisuccínico, ácido hidróxi-iminodisuccínico, ácido etilenodiaminadisuccínico, ácido aspártico-ácido diacético e sais dos mesmos. Agentes de construção particularmente preferidos são ácido metilglicinadiacético e sais dos mesmos.

[0089] Polímeros condicionadores de água podem ser usados como construtores contendo não fosfato ou fósforo. Polímeros condicionadores de água exemplares incluem, mas sem se limitar a: policarboxilatos. Policarboxilatos exemplares que podem ser usados como construtores e/ou polímeros condicionadores de água incluem, mas sem se limitar a: os que têm grupos pendente carboxilato ( $-\text{CO}_2^-$ ), tal como poli(ácido acrílico), ácido maleico, copolímero maleico/olefina, copolímero ou terpolímero sulfonado, copolímero acrílico/maleico, poli(ácido metacrílico), copolímeros ácido acrílico-ácido metacrílico, poliacrilamida hidrolisado, polimetacrilamida hidrolisado, copolímeros poliamida hidrolisada -metacrilamida, poliacrilonitrila hidrolisada, polimetacrilonitrila hidrolisada e copolímeros acrilonitrila hidrolisada -metacrilonitrila. Para uma discussão adicional dos agentes quelantes/agente sequestrantes, ver Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Terceira Edição, volume 5, páginas 339-366 e volume 23, páginas 319-320, cuja descrição está aqui incorporada pela referência. Estes materiais também podem ser usados em níveis subestequiométricos para funcionar como modificadores de cristal.

[0090] Os polímeros também podem incluir substâncias solúveis em água ou insolúveis em água, cuja principal tarefa consiste na ligação de íons de cálcio e magnésio. Estes podem ser ácido carboxílicos de baixo peso molecular e sais dos mesmos, tais como citratos de metal alcalino, especialmente citrato de trissódio anidro ou citrato de trissódio di-hidratado, succinatos de metal alcalino, malonatos de metal alcalino, sulfonatos de ácido graxo, oxidisuccinato, alquil ou alquenil disuccinatos, ácidos glucônicos,

oxadiacetatos, carboximetiloxisuccinatos, tartrato monosuccinato, tartrato disuccinato, tartrato monoacetato, tartrato diacetato e ácido a-hidroxipropiônico.

### **Agentes de endurecimento**

[0091] Composições detergentes de acordo com a presente invenção podem incluir um agente de endurecimento além, ou na forma de, do construtor. Um agente de endurecimento é um composto ou sistema de compostos, orgânico ou inorgânico, que significativamente contribui para a solidificação uniforme da composição. Preferivelmente, os agentes de endurecimento são compatíveis com o agente de limpeza e outros ingredientes ativos da composição e são capazes de prover uma quantidade efetiva de dureza e/ou solubilidade aquosa para a composição processada. Os agentes de endurecimento também deveriam ser capazes de formar uma matriz homogênea com o agente de limpeza e outros ingredientes, quando misturados e solidificados para prover uma dissolução uniforme do agente de limpeza da composição detergente sólida durante o uso.

[0092] A quantidade de agente de endurecimento incluída em uma composição detergente de acordo com a presente invenção variará de acordo com fatores incluindo, mas sem se limitar a: o tipo de composição detergente sendo preparada, os ingredientes da composição detergente, o uso pretendido da composição, a quantidade da solução de dispensação aplicada a uma composição detergente sólida com o tempo durante o uso, a temperatura da solução de dispensação, a dureza da solução de dispensação, o tamanho físico de uma composição detergente sólida de acordo com a presente invenção, a concentração dos outros ingredientes e a concentração de agente de limpeza na composição. Prefere-se que a quantidade do agente de endurecimento incluído em uma composição detergente sólida de acordo com a presente invenção seja efetiva para combinar com o agente de limpeza e outros ingredientes da composição para formar uma mistura homogênea mediante

condições de mistura contínua e uma temperatura na temperatura de fusão ou abaixo dela do agente de endurecimento.

[0093] Também se prefere que o agente de endurecimento forme uma matriz com o agente de limpeza e outros ingredientes, que endurecerão a uma forma sólida em temperaturas ambientes de aproximadamente 30°C a aproximadamente 50°C, particularmente aproximadamente 35°C a aproximadamente 45°C, depois da mistura parar e a mistura é dispensada do sistema de mistura, em aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 3 horas, particularmente aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 2 horas e particularmente aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 1 hora. Uma quantidade mínima de calor de uma fonte externa pode ser aplicada à mistura para facilitar o processamento da mistura. Prefere-se que a quantidade do agente de endurecimento incluído na composição detergente sólida seja efetiva para prover uma dureza desejada e taxa desejada de solubilidade controlada da composição processada, quando colocada em um meio aquoso para ativar uma taxa de dispensação desejada do agente de limpeza da composição solidificada durante o uso.

[0094] O agente de endurecimento pode ser um agente de endurecimento orgânico ou um inorgânico. Um agente de endurecimento orgânico preferido é um composto de polietileno glicol (PEG). A taxa de solidificação das composições detergentes sólidas compreendendo um agente de endurecimento polietileno glicol variará, pelo menos em parte, de acordo com a quantidade e o peso molecular do polietileno glicol adicionado à composição. Exemplos de polietileno glicóis adequados incluem, mas sem se limitar a: polietileno glicóis sólidos da fórmula geral  $H(OCH_2CH_2)_nOH$ , onde  $n$  é maior que 15, particularmente aproximadamente 30 a aproximadamente 1.700. Tipicamente, o polietileno glicol é um sólido na forma de um pó ou flocos de livre escoamento, tendo um peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 100.000, particularmente tendo um peso molecular

de pelo menos aproximadamente 1.450 a aproximadamente 20.000, mais particularmente entre aproximadamente 1.450 a aproximadamente 8.000, O polietileno glicol está presente a uma concentração de aproximadamente 1% a 75% em peso e particularmente aproximadamente 3% a aproximadamente 15% em peso. Compostos de polietileno glicol adequados incluem, mas sem se limitar a: PEG 4.000, PEG 1.450 e PEG 8.000 entre outros, com PEG 4.000 e PEG 8.000 sendo mais preferido. Um exemplo de um polietileno glicol sólido comercialmente disponível inclui, mas sem se limitar a: CARBOWAX, disponível da Union Carbide Corporation, Houston, Tex.

[0095] Agentes de endurecimento inorgânicos preferidos são sais inorgânicos hidratáveis incluindo, mas sem se limitar a: sulfatos e bicarbonatos. Os agentes de endurecimento inorgânicos estão presentes em concentrações de até aproximadamente 50% em peso, particularmente aproximadamente 5% a aproximadamente 25% em peso e mais particularmente aproximadamente 5% a aproximadamente 15% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

[0096] Partículas de ureia também podem ser empregadas como endurecedores em composições detergentes de acordo com a presente invenção. A taxa de solidificação das composições variará, pelo menos em parte, com os fatores incluindo, mas sem se limitar a: a quantidade, o tamanho da partícula e a forma da ureia adicionada à composição. Por exemplo, uma forma particulada de ureia pode ser combinada com um agente de limpeza e outros ingredientes e, preferivelmente, uma quantidade menor, mas efetiva, de água. A quantidade e tamanho da partícula da ureia é efetiva para combinar com o agente de limpeza e outros ingredientes para formar uma mistura homogênea sem a aplicação de calor de uma fonte externa para fundir a ureia e outros ingredientes a um estágio fundido. Prefere-se que a quantidade de

ureia incluída na composição detergente sólida seja efetiva para prover uma dureza desejada e taxa de solubilidade desejada da composição, quando colocada em um meio aquoso para alcançar uma taxa de dispensação desejada do agente de limpeza da composição solidificada durante o uso. Em algumas modalidades, a composição inclui entre aproximadamente 5% a aproximadamente 90% em peso de ureia, particularmente entre aproximadamente 8% e aproximadamente 40% em peso de ureia e mais particularmente entre aproximadamente 10% e aproximadamente 30% em peso de ureia. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

[0097] Ureia pode ser na forma de contas ou pó em grânulos. Ureia em grânulo é geralmente disponível de fontes comerciais como uma mistura de tamanho das partículas que varia de cerca de 8 a 15 mesh U.S. como, por exemplo, da Arcadian Sohio Company, Nitrogen Chemicals Division. Uma forma granulada de ureia é preferivelmente triturada para produzir o tamanho da partícula a cerca de 50 mesh U.S. a cerca de 125 mesh U.S., particularmente cerca de 75-100 mesh U.S., preferivelmente usando uma trituração úmida, tal como uma extrusora de parafuso simples ou gêmeo, um misturador Teledyne, um emulsificante Ross e similares.

### **Agentes de branqueamento**

[0098] Agentes de branqueamento adequados para uso nas composições detergentes de acordo com a presente invenção para clareamento ou abrillantamento de um substrato incluem compostos de branqueamento capazes de liberar uma espécie de halogênio ativa, tais como  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $-\text{OCl}^-$  e/ou  $-\text{OBr}^-$ , em condições tipicamente encontradas durante o processo de limpeza. Agentes de branqueamento adequados para uso nas composições detergentes incluem, mas sem se limitar a: compostos contendo cloro, tais como cloros, hipocloreto ou cloraminas. Branqueadores de cloro e a

combinação de branqueadores de cloro com branqueadores peroxídicos podem igualmente ser usados. Branqueadores de cloro conhecidos são, por exemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetil-hidantoina, N-clorossulfamida, cloramina T, dicloramina T, cloramina B, N,N'-diclorobenzoilureia, dicloro-p-toluenossulfonamida ou tricloroetilamina. Branqueadores de cloro preferidos são hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, hipoclorito de potássio, hipoclorito de magnésio, dicloroisocianurato de potássio ou dicloroisocianurato de sódio.

[0099] Compostos que liberam halogênio exemplares incluem, mas sem se limitar a: os dicloroisocianuratos de metal alcalino, fosfato de trissódio clorado, os hipocloritos de metal alcalino, monocloramina e dicloramina. Fontes de cloro encapsulado também podem ser usadas para melhorar a estabilidade da fonte de cloro na composição (ver, por exemplo, patentes U.S. Nos. 4.618.914 e 4.830.773, cujas descrições estão aqui incorporadas pela referência na íntegra).

[00100] Um agente de branqueamento também pode ser um peroxigênio ou fonte de oxigênio ativo, tais como peróxido de hidrogênio, perboratos, persulfato, carbonato de sódio peróxi-hidratado, permonossulfato de potássio e perborato de sódio mono e tetra-hidratado, com e sem ativadores, tal como tetracetileno diamina. Branqueadores de oxigênio típicos também são perácidos orgânicos, por exemplo, ácido perbenzoico, ácido peróxi-alfa-naftoico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ftalimidoperoxicaproico, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico ou ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico. Além do mais, os seguintes branqueadores de oxigênio também podem encontrar uso na formulação de detergente: Peróxi ácidos catiônicos descritos nos pedidos de patente U.S. No. 5.422.028, patente U.S. No. 5.294.362 e patente U.S. No. 5.292.447 e sulfonil peróxi ácidos descritos no pedido de patente U.S. No. 5.039.447, cada uma das quais está aqui



incorporada pela referência na íntegra.

[00101] Adicionalmente é possível adicionar pequenas quantidades de estabilizantes de branqueamento, por exemplo, fosfonatos, boratos, metaboratos, metassilicatos ou sais de magnésio. Ativadores de branqueamento são compostos que, mediante condições de peridrólise, dão origem aos ácidos peroxocarboxílicos alifáticos tendo preferivelmente 1 a 10 átomos de carbono, especialmente 2 a 4 átomos de carbono, e/ou ácido perbenzoico substituído. Compostos adequados são os que compreendem um ou mais grupos N- ou O-acila e/ou opcionalmente grupos benzoíla substituídos, por exemplo, substâncias da classe dos anidridos, ésteres, imidas, imidazóis acilados ou oximas. Exemplos são tetra-acetiletilenodiamina (TAED), tetra-acetilmetilenodiamina (TAMD), tetra-acetilglicoluril (TAGU), tetra-acetil-hexilenodiamina (TAHD), N-acilimidas, por exemplo, N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, por exemplo, n-nonanoil- ou isononanoiloxibenzenossulfonatos (n- ou iso-NOBS), penta-acetilglicose (PAG), 1,5-diacetil-2,2-dioxo-hexa-hidro-1,3,5-triazina (DADHT) ou anidrido isatoico (ISA). Igualmente adequados como ativadores de branqueamento são nitrila quats, por exemplo, sais de N-metil-morfolínioacetonitrila (sais de MMA) ou sais de trimetilamônioacetonitrila (sais de TMAQ).

[00102] Ativadores de branqueamento preferencialmente adequados são os do grupo que consiste em alquilenodiaminas poliaciladas, mais preferivelmente TAED, N-acilimidas, mais preferivelmente NOSI, fenolsulfonatos acilados, mais preferivelmente n- ou iso-NOBS, MMA e TMAQ.

[00103] Ativadores de branqueamento são usados em quantidades de geralmente 0,1 a 10% em peso, preferivelmente de 1 a 9% em peso, mais preferivelmente de 1,5 a 8% em peso, com base na formulação de detergente geral. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são

entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

[00104] Além dos ativadores de branqueamento convencionais, também é possível que os chamados catalisadores de branqueamento estejam presentes. Estas substâncias são sais de metal de transição ou complexos de metal de transição que aumentam o branqueamento, por exemplo, complexos de manganês-, ferro-, cobalto-, rutênio- ou molibdênio ou complexos de -carbonila. Catalisadores de branqueamento úteis também são complexos de manganês, ferro, cobalto, rutênio, molibdênio, titânio, vanádio e cobre com ligantes contendo nitrogênio e complexos de cobalto-, ferro-, cobre- e rutênio-amina.

[00105] Quando o concentrado inclui um agente de branqueamento, ele pode ser incluído em uma quantidade de entre aproximadamente 0,1% e aproximadamente 60% em peso, entre aproximadamente 1% e aproximadamente 20% em peso, entre aproximadamente 3% e aproximadamente 8% em peso e entre aproximadamente 3% e aproximadamente 6% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

### **Cargas**

[00106] Composições detergentes de acordo com a presente invenção podem incluir uma quantidade efetiva de cargas de detergente que não funcionam como um agente de limpeza per se, mas cooperam com o agente de limpeza para melhorar a capacidade de limpeza geral da composição. Exemplos de cargas de detergente adequadas para uso nas presentes composições incluem, mas sem se limitar a: sulfato de sódio e cloreto de sódio. Quando o concentrado inclui uma carga de detergente, ele pode ser incluído em uma quantidade até aproximadamente 50% em peso, entre aproximadamente 1% e aproximadamente 30% em peso, ou entre

aproximadamente 1,5% e aproximadamente 25% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

### **Agentes desespumantes**

[00107] Um agente desespumante para reduzir a estabilidade da espuma pode ser incluído nas composições detergentes de acordo com a presente invenção. Exemplos de agentes desespumantes incluem, mas sem se limitar a: copolímeros em bloco de óxido de etileno/propileno, tais como os disponíveis com o nome Pluronic N-3; compostos de silicone, tais como sílica dispersa em polidimetilsiloxano, polidimetilsiloxano e polidimetilsiloxano funcionalizado, tais como os disponíveis com o nome Abil B9952; amidas graxas, ceras de hidrocarboneto, ácidos graxos, ésteres graxos, álcoois graxos, sabões de ácido graxo, etoxilados, óleos minerais, ésteres de polietileno glicol e ésteres de alquil fosfato, tal como fosfato de monoestearila. Uma discussão dos agentes desespumantes pode ser encontrada, por exemplo, na patente U.S. No. 3.048.548 a Martin et al., patente U.S. No. 3.334.147 de Brunelle et al. e patente U.S. No. 3.442.242 de Rue et al., cujas descrições estão aqui incorporadas pela referência na íntegra. Quando o concentrado inclui um agente desespumante, o agente desespumante pode ser provido em uma quantidade de entre aproximadamente 0,0001% e aproximadamente 10% em peso, entre aproximadamente 0,001% e aproximadamente 5% em peso, ou entre aproximadamente 0,01% e aproximadamente 1,0% em peso.

### **Agentes antirre deposição**

[00108] Composições detergentes de acordo com a presente invenção podem incluir um agente antirre deposição para facilitar a suspensão prolongada das sujeiras em uma solução de limpeza e evitar que a sujeira removida seja redepositada no substrato sendo limpo. Exemplos de agentes antirre deposição adequados incluem, mas sem se limitar a: poliacrilatos,

copolímeros estireno / anidrido maleico, derivados celulósicos, tais como hidroxietil celulose, hidroxipropil celulose e carboximetil celulose. Quando o concentrado inclui um agente antirredeposição, o agente antirredeposição pode ser incluído em uma quantidade de entre aproximadamente 0,5% e aproximadamente 10% em peso e entre aproximadamente 1% e aproximadamente 5% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

### **Agentes solubilizantes**

[00109] Composições detergentes de acordo com a presente invenção podem incluir um ou mais agentes estabilizantes. Exemplos de agentes solubilizantes adequados incluem, mas sem se limitar a: borato, íons de cálcio/magnésio, propileno glicol e misturas dos mesmos. O concentrado não precisa incluir um agente estabilizante, mas quando o concentrado inclui um agente estabilizante, ele pode ser incluído em uma quantidade que provê o nível de estabilidade desejado do concentrado. Faixas exemplares do agente estabilizante incluem até aproximadamente 20% em peso, entre aproximadamente 0,5% e aproximadamente 15% em peso e entre aproximadamente 2% e aproximadamente 10% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

### **Dispersantes**

[00110] Composições detergentes de acordo com a presente invenção podem incluir um ou mais dispersantes. Exemplos de dispersantes adequados que podem ser usados na composição detergente incluem, mas sem se limitar a: copolímeros de ácido maleico/olefina, poli(ácido acrílico) e misturas dos mesmos. O concentrado não precisa incluir um dispersante, mas quando um dispersante é incluído ele pode ser incluído em uma quantidade que provê as

propriedades dispersantes desejadas. Faixas exemplares do dispersante no concentrado pode ser até aproximadamente 20% em peso, entre aproximadamente 0,5% e aproximadamente 15% em peso e entre aproximadamente 2% e aproximadamente 9% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

### **Enzimas**

[00111] Enzimas que podem ser incluídas nas composições detergentes de acordo com a presente invenção incluem as enzimas que ajudam na remoção de manchas e amido e/ou proteína. Tipos exemplares de enzimas incluem, mas sem se limitar a: proteases, alfa-amilases e misturas dos mesmos. Proteases exemplares que podem ser usadas incluem, mas sem se limitar a: as derivadas de *Bacillus licheniformix*, *Bacillus lenus*, *Bacillus alcalophilus* e *Bacillus amiloliquefacins*. Alfa-amilases exemplares incluem *Bacillus subtilis*, *Bacillus amiloliquefaceins* e *Bacillus licheniformis*. O concentrado não precisa incluir uma enzima, mas quando o concentrado inclui uma enzima, ela pode ser incluída em uma quantidade que provê a atividade enzimática desejada quando a composição detergente é provida como uma composição de uso. Faixas exemplares da enzima no concentrado incluem até aproximadamente 15% em peso, entre aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% em peso e entre aproximadamente 1% a aproximadamente 5% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

### **Inibidores da corrosão de vidro e metal**

[00112] Composição detergente de acordo com a presente invenção pode incluir um inibidor de corrosão de metal em uma quantidade até aproximadamente 50% em peso, entre aproximadamente 1% e aproximadamente 40% em peso, ou entre aproximadamente 3% e

aproximadamente 30% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

[00113] Inibidor de corrosão incluído em uma composição detergente de acordo com a presente invenção é em uma quantidade suficiente para prover uma solução de uso que apresenta uma taxa de corrosão e/ou ataque ácido de vidro que é menor que a taxa de corrosão e/ou ataque ácido de vidro para uma solução de uso de outra forma idêntica, exceto para a ausência do inibidor de corrosão. Espera-se que a solução de uso inclua pelo menos aproximadamente 6 partes por milhão (ppm) do inibidor de corrosão para prover as propriedades de inibição da corrosão desejadas. Espera-se que maiores quantidades de inibidor de corrosão possam ser usadas na solução de uso sem efeitos prejudiciais. Espera-se que a um certo ponto, o efeito aditivo de maior corrosão e/ou resistência ao ataque químico com concentração crescente de inibidor de corrosão será perdido e inibidor de corrosão adicional simplesmente aumentará o custo de usar a composição detergente. A solução de uso pode incluir entre aproximadamente 6 ppm e aproximadamente 300 ppm do inibidor de corrosão e entre aproximadamente 20 ppm e aproximadamente 200 ppm do inibidor de corrosão. Exemplos de inibidores de corrosão adequados incluem, mas sem se limitar a: uma combinação de uma fonte de íon de alumínio e uma fonte de íon de zinco, bem como um silicato de metal alcalino ou hidrato dos mesmos.

[00114] O termo inibidor de corrosão pode se referir à combinação de uma fonte de íon de alumínio e uma fonte de íon de zinco. A fonte de íon de alumínio e a fonte de íon de zinco proveem íon de alumínio e íon de zinco, respectivamente, quando a composição detergente é provida na forma de uma solução de uso. A quantidade do inibidor de corrosão é calculada com base na quantidade combinada da fonte de íon de alumínio e da fonte de íon de zinco. Alguma coisa que provê um íon de alumínio em uma solução de uso pode ser

referida como uma fonte de íon de alumínio e alguma coisa que provê um íon de zinco quando provida em uma solução de uso pode ser referida como uma fonte de íon de zinco. Não é necessário que a fonte de íon de alumínio e/ou a fonte de íon de zinco reaja para formar o íon de alumínio e/ou o íon de zinco. Íons de alumínio podem ser considerados uma fonte de íon de alumínio e íons de zinco podem ser considerados uma fonte de íon de zinco. A fonte de íon de alumínio e a fonte de íon de zinco podem ser providas como sais orgânicos, sais inorgânicos e misturas dos mesmos. Fontes exemplares do íon de alumínio incluem, mas sem se limitar a: sais de alumínio, tais como aluminato de sódio, brometo de alumínio, clorato de alumínio, cloreto de alumínio, iodeto de alumínio, nitrato de alumínio, sulfato de alumínio, acetato de alumínio, formato de alumínio, tartrato de alumínio, lactato de alumínio, oleato de alumínio, bromato de alumínio, borato de alumínio, sulfato de alumínio e potássio, sulfato de alumínio e zinco e fosfato de alumínio. Fontes exemplares de íon de zinco incluem, mas sem se limitar a: sais de zinco, tais como cloreto de zinco, sulfato de zinco, nitrato de zinco, iodeto de zinco, tiocianato de zinco, fluorossilicato de zinco, dicromato de zinco, clorato de zinco, zincato de sódio, gluconato de zinco, acetato de zinco, benzoato de zinco, citrato de zinco, lactato de zinco, formato de zinco, bromato de zinco, brometo de zinco, fluoreto de zinco, fluorossilicato de zinco e salicilato de zinco.

[00115] Uma quantidade efetiva de um silicato de metal alcalino ou hidrato dos mesmos pode ser empregada em uma composição detergente de acordo com a presente invenção para formar uma composição detergente estável tendo capacidade de proteção do metal. Os silicatos empregados nas composições da invenção são os que foram convencionalmente usados na formulação de detergentes. Por exemplo, silicatos de metal alcalino típicos são os silicatos em pó, particulados ou granulares que são tanto anidros quanto preferivelmente que contêm água de hidratação (aproximadamente 5%

a aproximadamente 25% em peso, particularmente aproximadamente 15% a aproximadamente 20% em peso de água de hidratação). Tais silicatos são preferivelmente silicatos de sódio e têm uma razão  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:5, respectivamente e tipicamente contêm água disponível na quantidade de aproximadamente 5% a aproximadamente 25% em peso. No geral, os silicatos têm uma razão  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:3.75, particularmente aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1:3.75 e mais particularmente aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1:2.5. Um silicato com uma razão  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de aproximadamente 1:2 e aproximadamente 16% a aproximadamente 22% em peso de água de hidratação, é mais preferido. Por exemplo, tais silicatos são disponíveis na forma de pó como Silicato GD e na forma granular como Britesil H-20, disponível da PQ Corporation, Valley Forge, Pa. Estas razões podem ser obtidas com composições de silicato simples ou combinações de silicatos que, mediante combinação, resultam na razão preferida. Os silicatos hidratados nas razões preferidas, uma razão  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1:2.5, foi observada para prover a proteção ao metal ideal. Silicatos hidratados são preferidos.

[00116] Silicatos podem ser incluídos nas composições detergentes de acordo com a presente invenção para prover proteção ao metal, mas são adicionalmente conhecidos por prover alcalinidade e adicionalmente funcionam como agentes antirre deposição. Silicatos exemplares incluem, mas sem se limitar a: sódio silicato e silicato de potássio. A composição detergente pode ser provida sem silicatos, mas quando silicatos são incluídos, eles podem ser incluídos em quantidades que proveem proteção ao metal desejada. O concentrado pode incluir silicatos em quantidades de pelo menos aproximadamente 1% em peso, pelo menos aproximadamente 5% em peso, pelo menos aproximadamente 10% em peso e pelo menos aproximadamente



15% em peso. Além do mais, de maneira a prover ambiente suficiente para outros componentes no concentrado, o componente silicato pode ser provido a um nível de menos que aproximadamente 35% em peso, menos que aproximadamente 25% em peso, menos que aproximadamente 20% em peso e menos que aproximadamente 15% em peso. Sem limitar o escopo da invenção, as faixas numéricas citadas são entendidas como inclusivas dos números que definem a faixa e incluem cada número inteiro na faixa definida.

[00117] Inibidores de corrosão adequados usados podem ser anticorrosivos de prata do grupo dos triazóis, os benzotriazóis, os bisbenzotriazóis, os aminotriazóis, os alquilaminotriazóis e o sal de metal de transição ou complexos.

### **Fragrâncias e Corantes**

[00118] Vários corantes, odoríferos incluindo perfumes e outros agentes que melhoram a estética também podem ser incluídos nas composições detergentes de acordo com a presente invenção. Corantes adequados que podem ser incluídos para alterar a aparência da composição incluem, mas sem se limitar a: Direct Blue 86, disponível da Mac Dye-Chem Industries, Ahmedabad, India; Fastusol Blue, disponível da Mobay Chemical Corporation, Pittsburgh, Pa.; Laranja Ácido 7, disponível da American Cyanamid Company, Wayne, N.J.; Violeta básico 10 e Azul Sandolan /Azul Ácido 182, disponível da Sandoz, Princeton, N.J.; Amarelo Ácido 23, disponível da Chemos GmbH, Regenstauf, Alemanha; Amarelo Ácido 17, disponível da Sigma Chemical, St. Louis, Mo.; Sap Green e Amarelo Metanila, disponível da Keystone Aniline and Chemical, Chicago, Ill.; Azul Ácido 9, disponível da Emerald Hilton Davis, LLC, Cincinnati, Ohio; Hisol Fast Red and Fluorescein, disponível da Capitol Color and Chemical Company, Newark, N.J.; e Verde Ácido 25, Ciba Specialty Chemicals Corporation, Greenboro, N.C.

[00119] Fragrâncias ou perfumes que podem ser incluídos nas

composições detergentes de acordo com a presente invenção incluem, mas sem se limitar a: terpenoides, tal como citrionelol, aldeídos, tal como amil cinamaldeído, um jasmim, tal como C1S-jasmim ou jasmal e vanilina.

### **Espessantes**

[00120] Composições detergentes de acordo com a presente invenção podem incluir um modificador da reologia ou um espessante. O modificador da reologia pode prover as seguintes funções: aumentar a viscosidade das composições; aumentar o tamanho da partícula das soluções de uso líquidas quando dispensadas através de um bico de pulverização; provendo as soluções de uso às superfícies; provendo suspensão de partícula no uso ou reduzindo a taxa de evaporação das soluções de uso.

[00121] Um modificador da reologia pode prover uma composição de uso que é pseudoplástica, em outras palavras, a composição de uso ou material, quando não perturbado (em um modo de cisalhamento), retém uma alta viscosidade. Entretanto, quando quebrada, a viscosidade do material é substancialmente, mas reversivelmente, reduzida. Depois que a ação do cisalhamento é removida, a viscosidade retorna. Estas propriedades permitem a aplicação do material através de uma cabeça de pulverização. Quando pulverizado através de um bico, o material se submete a cisalhamento, uma vez que é estabelecido um tubo de alimentação em uma cabeça de pulverização mediante a influência da pressão e é cisalhado pela ação de uma bomba em um pulverizador de ação por bomba. Em cada caso, a viscosidade pode cair a um ponto, de maneira tal que quantidades substanciais do material podem ser aplicadas usando os dispositivos de pulverização usados para aplicar o material a uma superfície suja. Entretanto, uma vez que o material fica em repouso em uma superfície suja, os materiais podem recuperar alta viscosidade para garantir que o material permaneça no lugar na sujeira. Preferivelmente, o material pode ser aplicado a uma superfície que resulta em um revestimento substancial do material, que provê os componentes de

limpeza em concentração suficiente para resultar em levantamento e remoção da sujeira endurecida ou cozida. Embora em contato com a sujeira nas superfícies verticais ou inclinadas, os espessantes em conjunto com os outros componentes do limpador minimizam gotejamento, flacidez, queda ou outro movimento do material mediante os efeitos da gravidade. O material deveria ser formulado, de maneira tal que a viscosidade do material seja adequada para manter contato entre quantidades substanciais da película do material com a sujeira por pelo menos um minuto, particularmente cinco minutos ou mais.

[00122] Exemplos dos espessantes ou modificadores da reologia adicionais são espessantes poliméricos incluindo, mas sem se limitar a: polímeros ou polímeros naturais ou gomas derivadas de fontes de planta ou animal. Tais materiais podem ser polissacarídeos, tais como moléculas grandes de polissacarídeo tendo capacidade de espessamento substancial. Espessantes ou modificadores da reologia também incluem argilas.

[00123] Um espessante polimérico substancialmente solúvel pode ser usado para prover maior viscosidade ou maior condutividade para as composições de uso. Exemplos de espessantes poliméricos para as composições aquosas da invenção incluem, mas sem se limitar a: polímeros de vinila carboxilados, tais como poli(ácidos acrílico) e sais de sódio dos mesmos, celulose etoxilada, espessantes de poliacrilamida, composições de xantana reticulada, alginato de sódio e produtos de algina, hidroxipropil celulose, hidroxietil celulose e outros espessantes aquosos similares que têm alguma proporção substancial da solubilidade em água. Exemplos de espessantes comercialmente disponíveis adequados incluem, mas sem se limitar a: Acusol, disponível da Rohm & Haas Company, Philadelphia, Pa.; e Carbopol, disponível da B.F. Goodrich, Charlotte, N.C.

[00124] Exemplos de espessantes poliméricos adequados incluem, mas sem se limitar a: polissacarídeos. Um exemplo de um polissacarídeo

comercialmente disponível adequado inclui, mas sem se limitar a, Diutan, disponível da Kelco Division of Merck, San Diego, Calif. Espessantes para uso nas composições detergentes adicionalmente incluem espessantes de polivinil álcool, tal como, completamente hidrolisado (maiores que 98,5 mol de acetato substituído pela função -OH).

[00125] Um exemplo de um polissacarídeo particularmente adequado inclui, mas sem se limitar a, xantanas. Polímeros de xantana adequados são preferidos devido à sua alta solubilidade em água e maior força de espessamento. Xantana é um polissacarídeo extracelular de *Xantomonas campestras*. Xantana pode ser preparada por fermentação, com base em açúcar de milho ou outros subprodutos de adoçante de milho. Xantana compreende uma cadeia principal de poli beta-(1-4)-D-Glucopiranosila, similar à encontrada em celulose. Dispersões aquosas de goma xantana e seus derivados apresentam propriedades reológicas inéditas e notáveis. Baixas concentrações da goma têm viscosidades relativamente altas que a permitem ser usadas comercialmente. Soluções de goma xantana apresentam alta pseudoplasticidade, isto é, sobre uma ampla faixa de concentrações rápido desbaste por cisalhamento ocorre, que é geralmente entendido como instantaneamente reversível. Materiais não cisalhados têm viscosidades que parecem ser independentes do pH e independentes da temperatura sobre faixas amplas. Materiais de xantana preferidos incluem materiais de xantana reticulados. Polímeros de xantana podem ser reticulados com uma variedade de agentes de reticulação que reagem covalente conhecidos com relação à funcionalidade hidroxila de moléculas de polissacarídeo grandes e podem ser reticulados usando íons de metal divalente, trivalente ou polivalente. Tais géis de xantana reticulada são descritos na patente U.S. No. 4.782.901, que está aqui incorporada pela referência. Agentes de reticulação adequados para materiais de xantana incluem, mas sem se limitar a: cátions de metal, tais como  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $Zr^{+4}$  e outros metais de transição. Exemplos de

xantanas comercialmente disponíveis adequadas incluem, mas sem se limitar a: KELTROL®, KELZAN® AR, KELZAN® D35, KELZAN® S, KELZAN® XZ, disponível da Kelco Division da Merck, San Diego, Calif. Agentes de reticulação orgânicos conhecidos também podem ser usados. Uma xantana reticulada preferida é KELZAN® AR, que provê uma solução pseudoplástica de uso que pode produzir névoa ou aerossol de tamanho da partícula grande quando pulverizada.

### **Métodos de usar as composições detergentes da invenção**

[00126] As composições detergentes da invenção são adicionalmente adequadas para uso nas várias aplicações e métodos, incluindo qualquer aplicação adequada para um detergente alcalino em que a prevenção do acúmulo da crosta da água dura nas superfícies é desejada. Além do mais, os métodos da invenção são bem adequados para controlar acúmulo de dureza da água em uma pluralidade de superfícies. Os métodos da invenção evitam o acúmulo moderado a pesado de dureza e/ou o redeposição das sujeiras nas superfícies de substrato tratadas, que benéficamente melhoram a aparência estética da superfície. Em certas modalidades, superfícies em necessidade de prevenção do acúmulo da crosta da água dura incluem, por exemplo, superfícies de plástico, metal e/ou vidro.

[00127] Em um aspecto benéfico da invenção, os métodos da invenção reduzem a formação, precipitação e/ou deposição da crosta da água dura, tal como carbonato de cálcio, nas superfícies duras em contato pelas composições detergentes. Em uma modalidade, as composições detergentes são empregadas para a prevenção de formação, precipitação e/ou deposição da crosta da água dura nos artigos, tais como vidros, placas, talheres, etc. As composições detergentes sólidas de acordo com a invenção benéficamente proveem tal prevenção da formação, precipitação e/ou deposição da crosta da água dura, a despeito da alta alcalinidade das soluções de uso da composição detergente na presença de água dura. As composições detergentes são efetivas

na prevenção do acúmulo da crosta da água dura e/ou prevenção da redeposição das sujeiras em aplicações de lavagem de louças que usam uma variedade de fontes de água, incluindo água dura. Além do mais, as composições detergentes são adequadas para uso nas faixas de temperatura tipicamente usadas em aplicações de lavagem de louça industrial incluindo por exemplo, de cerca de 65°C a cerca de 74°C (150°F a cerca de 165°F) durante as etapas de lavagem e de cerca de 77°C a cerca de 85°C (170°F a cerca de 185°F) durante as etapas de rinsagem.

[00128] Além do mais, os métodos de uso das composições detergentes também são adequados para processos CIP e/ou COP para substituir o uso dos detergentes de massa que resíduos de água dura nas superfícies tratadas. Os métodos de uso podem ser desejáveis nas aplicações adicionais, onde padrões industriais são focados na qualidade da superfície tratada, de maneira tal que a prevenção do acúmulo da crosta da água dura provido pelas composições detergentes da invenção seja desejável. Tais aplicações podem incluir, mas sem se limitar a, cuidado de veículo, cuidado industrial, hospitalar e têxtil.

[00129] Exemplos adicionais da aplicações de uso para as composições detergentes incluem, por exemplo, detergentes alcalinos efetivos como limpadores de grela e forno, detergentes de lavagem de louça, detergentes de lavanderia, pré-encharcamentos de lavanderia, limpadores de drenagem, limpadores de superfície dura, limpadores de instrumento cirúrgico, limpeza de veículo de transporte, limpadores de veículo, pré-encharcamentos de lavagem de pratos, detergentes de lavagem de pratos, limpadores de máquina de bebida, limpadores de concreto, limpadores do exterior de construção, limpadores de metal, removedores do acabamento do chão, desengordurantes e removedores da sujeira queimada. Em uma variedade destas aplicações, composições de limpeza tendo uma alcalinidade muito alta são mais desejáveis e eficazes; entretanto, o dano causado pelo acúmulo da crosta da água dura é indesejável.

**Composições de uso**

[00130] As composições detergentes da presente invenção incluem composições de concentrado e composições de uso. Por exemplo, uma composição de concentrado pode ser diluída, por exemplo, com água, para formar uma composição de uso. Em uma modalidade, uma composição de concentrado pode ser diluída para uma solução de uso antes da aplicação a um objeto. Por razões econômicas, o concentrado pode ser comercializado e um usuário final pode diluir o concentrado com água ou um diluente aquoso para uma solução de uso.

[00131] O nível de componentes ativos na composição de concentrado depende do fator de diluição pretendido e da atividade desejada da composição de controle da dureza. Geralmente, uma diluição de cerca de 1 onça líquida a cerca de 10 galões de água a cerca de 10 onças líquidas a cerca de 1 galão de água é usada para composições aquosas da presente invenção. Em algumas modalidades, maiores diluições de uso podem ser empregadas se temperatura de uso elevada (maior que 25°C) ou tempo de exposição prolongado (maior que 30 segundos) puderem ser empregados. No local de uso típico, o concentrado é diluído com uma proporção principal de água usando água de torneira ou serviço comumente disponível misturando os materiais a uma razão de diluição de cerca de 3 a cerca de 40 onças de concentrado por 100 galões de água.

[00132] Em algumas modalidades, quando usadas em uma aplicação em lavanderia, as composições concentradas podem ser diluídas a uma razão de diluição de cerca de 0,1g/L a cerca de 100g/L concentrado para diluente, cerca de 0,5g/L a cerca de 10,0g/L concentrado para diluente, cerca de 1,0g/L a cerca de 4,0g/L concentrado para diluente, ou cerca de 1,0 g/L a cerca de 2,0 g/L concentrado para diluente.

[00133] Em outras modalidades, uma composição de uso pode incluir cerca de 0,01 a cerca de 10% em peso de uma composição de concentrado e

cerca de 90 a cerca de 99,99% em peso diluente; ou cerca de 0,1 a cerca de 1% em peso de uma composição de concentrado e cerca de 99 a cerca de 99,9% em peso diluente.

[00134] Quantidades de um ingrediente em uma composição de uso podem ser calculadas a partir das quantidades listadas anteriormente para as composições de concentrado e estes fatores de diluição.

### **Aplicações em lavanderia**

[00135] Em alguns aspectos, composições detergentes de acordo com a presente invenção podem ser empregadas em aplicações em lavanderia onde água dura está envolvida. Os artigos estão em contato com uma composição detergente da invenção a temperaturas de uso nas faixas de cerca de 4°C a 80°C, por um período de tempo efetivo para limpar os artigos. Por exemplo, em algumas modalidades, uma composição detergente da presente invenção pode ser injetada na água de lavagem ou rinsagem de uma máquina de lavanderia. Em algumas modalidades, tecido sujo é colocado em contato com uma composição detergente da presente invenção por cerca de 5 a cerca de 30 minutos. Excesso de licor pode, então, ser removido rinsando ou centrifugando tecido.

[00136] Composições detergentes da presente invenção podem ser usadas para lavar quaisquer têxteis convencionais incluindo, mas sem se limitar a, algodão, misturas de poli algodão, lã e poliésteres.

[00137] Composições detergentes da presente invenção podem ser usadas sozinhas para tratar os artigos, por exemplo, têxteis, ou podem ser usados em conjunto com detergentes convencionais adequados para os artigos a ser tratados. Composições detergentes da invenção podem ser usadas com detergentes convencionais em uma variedade de maneiras, por exemplo, as composições da invenção podem ser formuladas com um detergente convencional. Em outras modalidades, as composições da invenção podem ser usadas para tratar o artigo como um aditivo separado de um detergente



convencional. Quando usadas como um aditivo separado, as composições da presente invenção podem entrar em contato com o artigo a ser tratado tanto antes quanto simultaneamente com o detergente.

### **Limpeza no local**

[00138] Outras aplicações de limpeza para as composições detergentes da presente invenção incluem qualquer processo onde água dura pode estar envolvida, tais como sistemas de limpeza no local (CIP), sistemas fora do local (COP), máquinas de lavanderias têxteis, sistemas de ultra e nanofiltração e filtros de ar de ambientes internos. Sistemas COP podem incluir sistemas prontamente acessíveis incluindo tanques de lavagem, vasos de encharcamento, baldes para esfregão, tanques de suporte, lavatórios para esfregação, lavadores de partes de veículo, lavadores de batelada não contínua e sistemas e similares. Sistemas CIP incluem os componentes internos de tanques, linhas, bombas e outro equipamento de processo para processar tipicamente correntes de produto líquido, tais como bebidas, leite e sucos.

[00139] Geralmente, a limpeza do sistema no local ou outra superfície (isto é, remoção de resíduos indesejados dele) é realizada com um material diferente, tal como um detergente alcalino formulado que é introduzido com água aquecida. As composições da invenção podem ser introduzidas durante, antes da etapa de limpeza e são aplicadas ou introduzidas no sistema a uma concentração da solução de uso em água não aquecida, a temperatura ambiente. CIP tipicamente emprega vazões na ordem de cerca de 40 a cerca de 600 litros por minuto, temperaturas de ambiente até cerca de 70°C e tempos de contato de pelo menos cerca de 10 segundos, por exemplo, cerca de 30 a cerca de 120 segundos. A presente composição pode permanecer em solução em água fria (por exemplo, 40°F/4°C) e aquecida (por exemplo, 140°F/60°C). Embora não seja normalmente necessário aquecer a solução de uso aquosa da presente composição, em algumas circunstâncias, aquecimento pode ser desejável para adicionalmente melhorar sua atividade. Estes

materiais são usados em quaisquer temperaturas concebíveis.

### **O processo de lavagem de louça**

[00140] As composições detergentes inventivas da invenção podem ser geralmente utilizadas em quaisquer máquinas de lavagem de louça convencionais, domésticas e institucionais.

[00141] Processos de lavagem de louça institucional típicos são tanto contínuos quanto não contínuos e são conduzidos tanto em um tanque simples quanto uma máquina de múltiplos tanques/tipo transportador.

[00142] No sistema tipo transportador, zonas de pré-lavagem, lavagem, pós-lavagem e secagem são geralmente estabelecidas usando partições. Água de lavagem é introduzida na zona de rinsagem pós-lavagem e é passada de maneira em cascata de volta na zona de pré-lavagem, enquanto que as louças sujas são transportadas em uma direção contracorrente. Em um processo alternativo (então chamado “desvio”), esta água de rinsagem é introduzida na zona de pré-lavagem. Pode ser um atrativo combinar este processo de “desvio” com o método da presente invenção, em virtude de, desta maneira, um gradiente de pH ser criado sobre os ranques de lavagem, que é provável de levar a condições mais ideais para remoção do solo. Por exemplo, enzimas – quando presentes no primeiro componente – podem ficar mais ativas em condições de pH mais neutro que resultam da introdução da ácido composição de rinsagem pós-lavagem na zona de pré-lavagem. Várias máquinas de lavagem de louça de múltiplos tanques têm a opção de rinsar somente quando os pratos são passados através da seção de rinsagem pós-lavagem. Pode ser atrativo combinar esta opção com o método da presente invenção, em virtude de, desta maneira, o volume da solução de rinsagem ácida ser limitado. Tal volume de rinsagem ácida limitado somente terá um efeito limitado como para sua capacidade de reduzir a alcalinidade da solução de lavagem principal.

[00143] Além do mais, cada componente do sistema de limpeza da

invenção é aplicado na máquina de lavagem de louça usando meios convencionais, tais como bicos de pulverização adequados ou jatos direcionados para cima e/ou para baixo na direção da louça.

[00144] As composições da invenção podem ser adicionadas como um componente do detergente alcalino, ou como um tratamento pré-lavagem ou mesmo pós-lavagem.

### **Formulação das composições detergentes de acordo com a presente invenção**

[00145] Composições detergentes de acordo com a presente invenção podem ser formuladas para tratar o nível de água dura esperado em um dado ambiente. Isto é, a concentração da composição em uma composição de limpeza ou usada sozinha pode ser ajustada dependendo de vários fatores no local de uso incluindo, por exemplo, nível de dureza da água, concentração de sujeira no alimento, alcalinidade e similares. Em aplicações de máquina de lavagem de louça, uma concentração de sujeira no alimento de cerca de 25 gramas por galão ou mais é considerada alta, uma concentração de cerca de 15 a cerca de 24 gramas por galão é considerada média e uma concentração de cerca de 14 gramas por galão ou menos é considerada baixa. Dureza da água que apresenta 15 grãos por galão ou mais é considerada alta, cerca de 6 a cerca de 14 grãos por galão é considerada média e cerca de 5 grãos por galão ou menos é considerada baixa. Em uma composição de uso, uma alcalinidade de cerca de mais que 450 ppm ou maior é considerada alta, uma alcalinidade de cerca de 300 ppm a cerca de 450 ppm é considerada média e uma alcalinidade de cerca de 300 ppm ou menos é considerada baixa.

### **Formação de um concentrado**

[00146] Composições detergentes de acordo com a presente invenção podem ser preparadas usando um processo de mistura. Copolímero (A) e hidróxido de metal alcalino e, opcionalmente, um ou mais outros ingredientes funcionais são misturados por uma quantidade de tempo suficiente para

formar uma composição final, homogêneas. Em uma modalidade exemplar, os componentes da composição de limpeza são misturados por aproximadamente 10 minutos.

[00147] Uma composição de limpeza sólida usada na presente descrição engloba uma variedade de formas incluindo, por exemplo, sólidos, grânulos, blocos, comprimidos e pós. A título de exemplo, grânulos podem ter diâmetros entre cerca de 1 mm e cerca de 10 mm, comprimidos podem ter diâmetros entre cerca de 1 mm e cerca de 10 mm ou entre cerca de 1 cm e cerca de 10 cm e blocos podem ter diâmetros de pelo menos cerca de 10 cm. Deve-se entender que o termo “sólido” se refere ao estado da composição de limpeza mediante as condições esperadas de armazenamento e uso da composição de limpeza sólida. No geral, espera-se que a composição de limpeza permaneça um sólido quando provida a uma temperatura de até cerca de 38°C (100°F) ou menor que cerca de 49°C (120°F).

[00148] Em certas modalidades, a composição de limpeza sólida é provida na forma de uma dose unitária. Uma dose unitária se refere a uma unidade de composição de limpeza sólida classificada, de maneira tal que toda unidade seja usada durante um único ciclo, por exemplo, um único ciclo de lavagem de uma máquina de lavar louça. Quando a composição de limpeza sólida é provida como uma dose unitária, ela pode ter uma massa de cerca de 1 g a cerca de 50 g. Em outras modalidades, a composição pode ser um sólido, um grânulo, ou um comprimido tendo um tamanho de cerca de 50 g a 250 g, de cerca de 100 g ou maior, ou cerca de 40 g a cerca de 11.000 g.

[00149] Em outras modalidades, a composição de limpeza sólida é provida na forma de um sólido de múltiplos usos, tal como um bloco ou uma pluralidade de grânulos e pode ser repetidamente usada para gerar composições aquosas de limpeza para múltiplos ciclos de lavagem. Em certas modalidades, a composição de limpeza sólida é provida como um sólido tendo uma massa de cerca de 5 g a cerca de 10 kg. Em certas modalidades,

uma forma de múltiplos usos da composição de limpeza sólida tem uma massa de cerca de 1 a cerca de 10 kg. Em modalidades adicionais, uma forma de múltiplos usos da composição de limpeza sólida tem uma massa de cerca de 5 kg a cerca de 8 kg. Em outras modalidades, uma forma de múltiplos usos da composição de limpeza sólida tem uma massa de cerca de 5 g a cerca de 1 kg, ou cerca de 5 g e a cerca de 500 g.

[00150] Os componentes podem ser misturados e extrudados ou fundidos para formar um sólido, tais como grânulos, pós ou blocos. Calor pode ser aplicado de uma fonte externa para facilitar o processamento da mistura.

[00151] Um sistema de mistura provê mistura contínua dos ingredientes em alto cisalhamento para formar uma mistura líquida ou semissólida substancialmente homogênea em que os ingredientes são distribuídos em toda sua massa. O sistema de mistura inclui meios para misturar os ingredientes para prover cisalhamento efetivo para manter a mistura a uma consistência escoável, com uma viscosidade durante o processamento de cerca de 1.000 a 1.000.000 cP, preferivelmente cerca de 50.000 a 200.000 cP. O sistema de mistura pode ser um misturador de fluxo contínuo ou um aparato extrusor de parafuso único ou gêmeo.

[00152] A mistura pode ser processada a uma temperatura para manter a estabilidade física e química dos ingredientes, tais como a temperaturas ambientes de cerca de 20 a 80°C e cerca de 25 a 55°C. Embora calor externo limitado possa ser aplicado à mistura, a temperatura alcançada pela mistura pode ficar elevada durante o processamento devido à fricção, variâncias em condições ambientes e/ou por uma reação exotérmica entre os ingredientes. Opcionalmente, a temperatura da mistura pode ser aumentada, por exemplo, nas entradas ou saídas do sistema de mistura.

[00153] Um ingrediente pode ser na forma de um líquido ou um sólido, tal como um particulado seco e pode ser adicionado à mistura separadamente

ou como parte de uma pré-mistura com um outro ingrediente como, por exemplo, o componente de controle de crosta pode ser separado do restante do detergente de lavagem de louça. Uma ou mais pré-misturas podem ser adicionadas à mistura.

[00154] Os ingredientes são misturados para formar uma consistência substancialmente homogênea em que os ingredientes são distribuídos substancialmente uniformemente em toda a massa. A mistura pode ser descarregada do sistema de mistura através de uma prensa ou outro meio de modelagem. O extrudado perfilado pode ser dividido nos tamanhos usados com uma massa controlada. O extrudado sólido pode ser empalado na película. A temperatura da mistura, quando descarregada do sistema de mistura, pode ser suficientemente baixa para possibilitar que a mistura seja fundida ou extrudada diretamente em um sistema de embalagem sem primeiro resfriar a mistura. O tempo entre descarga da extrusão e embalagem pode ser ajustado para permitir o endurecimento do bloco de detergente para melhor manuseio durante o processamento e embalagem adicionais. A mistura no ponto de descarga pode ser cerca de 20 a 90°C e cerca de 25 a 55°C. A composição pode ser endurecida naturalmente a uma forma sólida que pode variar de uma consistência de baixa densidade, tipo esponja, maleável a um bloco de alta densidade, sólido fundido e tipo concreto.

[00155] Opcionalmente, dispositivos de aquecimento e resfriamento podem ser montados adjacentes ao aparato de mistura para aplicar ou remover calor de maneira a obter um perfil de temperatura desejado no misturador. Por exemplo, uma fonte externa de calor pode ser aplicada a uma ou mais seções de barril do misturador, tais como a seção de entrada do ingrediente, a seção de saída final e similares, para aumentar a fluidez da mistura durante o processamento. Preferivelmente, a temperatura da mistura durante o processamento, incluindo na porta de descarga, é mantida preferivelmente a cerca de 20 a 90°C.

[00156] Quando o processamento dos ingredientes é completo, a mistura pode ser descarregada do misturador através de uma matriz de descarga. O processo de solidificação pode durar de poucos minutos a cerca de seis horas dependendo, por exemplo, do tamanho da composição de fusão ou extrudada, dos ingredientes da composição, da temperatura da composição e outros fatores similares. Preferivelmente, a “montagem” da composição de fusão ou extrudada começa a endurecer a uma forma sólida em cerca de 1 minuto a cerca de 3 horas, preferivelmente cerca de 1 minuto a cerca de 2 horas, mais preferivelmente cerca de 1 minuto a cerca de 1,0 hora.

[00157] O concentrado pode ser provido na forma de um líquido. Várias formas líquidas incluem géis e pastas. Certamente, quando o concentrado é provido na forma de um líquido, não é necessário endurecer a composição para formar um sólido. De fato, espera-se que a quantidade de água na composição seja suficiente para excluir solidificação. Além do mais, dispersantes e outros componentes podem ser incorporados no concentrado de maneira a manter uma distribuição desejada dos componentes.

[00158] Em aspectos da invenção que empregam composições detergentes sólidas embaladas, os produtos podem primeiro requerer remoção de qualquer embalagem aplicável (por exemplo, película). Daí em diante, de acordo com certos métodos de uso, as composições podem ser introduzidas diretamente em um aparato de dispensação e/ou providas a uma fonte de água para limpeza, de acordo com a invenção. Exemplos de tais sistemas de dispensação incluem, por exemplo, patentes U.S. Nos. 4.826.661, 4.690.305, 4.687.121, 4.426.362 e patentes U.S. Nos. Re 32.763 e 32.818, cujas descrições estão aqui incorporadas pela referência na íntegra. Idealmente, uma composição detergente sólida é configurada ou produzida para intimamente ajustar a(s) forma(s) particular(es) de um sistema de dispensação de maneira a prevenir a introdução e dispensação de um produto sólido incorreto no aparato da presente invenção. O receptáculo ou recipiente de

embalagem pode ser rígido ou flexível e composto de qualquer material adequado para conter as composições produzidas de acordo com a invenção como, por exemplo, vidro, metal, película ou lâmina de plástico, papelão, compósitos de papelão, papel e similares. A composição é processada em torno de 65°C a 77°C (150 a 170°F) e é geralmente resfriada a 38°C a 65°C (100 a 150°F) antes da embalagem, de maneira tal que a mistura processada possa ser fundida ou extrudada diretamente no recipiente ou outro sistema de embalagem sem estruturalmente danificar o material. Consequentemente, uma variedade mais ampla de materiais pode ser usada para fabricar o recipiente que as usadas para composições que processaram e dispensaram em condições fundidas.

[00159] O material de embalagem pode ser provido como um material de embalagem solúvel em água, tal como uma película de embalagem solúvel em água. Películas de embalagem solúveis em água exemplares são descritas nas patentes U.S. Nos. 6.503.879; 6.228.825; 6.303.553; 6.475.977; e 6.632.785, cujas descrições estão aqui incorporadas pela referência na íntegra. Um polímero solúvel em água exemplar que pode prover um material de embalagem que pode ser usado para embalar o concentrado inclui polivinil álcool. O concentrado embalado pode ser provido como embalagens de dose unitária ou embalagens de múltiplas doses. No caso de embalagens de dose unitária, espera-se que uma unidade de embalagem única seja colocada em uma máquina de lavar pratos, tal como o compartimento de detergente da máquina de lavar pratos e será usada durante um ciclo de lavagem único. No caso de uma embalagem de múltiplas doses, espera-se que a unidade seja colocada em um funil e uma corrente de água corroerá uma superfície do concentrado para prover um concentrado líquido que será introduzido na máquina de lavar pratos.

[00160] Em certas modalidades, a composição detergente pode ser misturada com uma fonte de água antes ou no ponto de uso. Em outras



modalidades, as composições detergentes não requerem a formação de uma solução de uso e/ou diluição adicional e podem ser usadas sem diluição adicional.

[00161] Em aspectos da invenção que empregam composições detergentes sólidas, uma fonte de água entra em contato com a composição detergente para converter composições detergentes sólidas, particularmente pós, em soluções de uso. Sistemas de dispensação adicionais também podem ser utilizados, que são mais adequados para converter composições detergentes sólidas alternativas em soluções de uso. Os métodos da presente invenção incluem uso de uma variedade de composições detergentes sólidas, incluindo, por exemplo, blocos extrudados ou tipos de “cápsula” de embalagem.

[00162] Em um aspecto, um dispensador pode ser empregado para pulverizar água (por exemplo, em um padrão de pulverização de um bico) para formar uma solução de uso detergente. Por exemplo, água pode ser pulverizada em um aparato ou outro reservatório de suporte com a composição detergente, em que a água reage com a composição detergente sólida para formar a solução de uso. Em certas modalidades dos métodos da invenção, uma solução de uso pode ser configurada para gotejar para baixo de vido à gravidade até que a solução dissolvida da composição detergente seja dispensada para uso de acordo com a invenção. Em um aspecto, a solução de uso pode ser dispensada em uma solução de lavagem de uma máquina de lavar louça.

## **COMPOSIÇÕES DETERGENTES DA INVENÇÃO**

### **FORMULAÇÕES DE USO:**

[00163] De acordo com a invenção, formulações de uso podem ser preparadas de acordo com o seguinte:

	Geral	Preferido	Mais preferido
Fonte de alcalinidade ( <i>por exemplo</i> NaOH)	1 a 1.500 ppm	10 a 1.000 ppm	100 a 750 ppm
Copolímero (A)	5 a 500 ppm	5 a 350 ppm	5 a 250 ppm
Polímero adicional	0 a 500 ppm	0 a 350 ppm	0 a 250 ppm

Fosfonato	0 a 50 ppm	0 a 30 ppm	0 a 20 ppm
-----------	------------	------------	------------

### FORMULAÇÕES CONCENTRADAS:

[00164] De acordo com a invenção, composições de concentrado podem incluir as seguintes quantidades em por cento em peso:

	Geral	Preferido	Mais preferido
Fonte de alcalinidade ( <i>por exemplo</i> NaOH)	1 a 90	50 a 90	50 a 80
Copolímero (A)	1 a 40	1 a 25	1 a 15
Polímero adicional	0 a 20	0 a 15	0 a 10
Fosfonato	0 a 10	0 a 7	0 a 5

[00165] Todas as publicações e pedidos de patente desta especificação são indicativos do nível de versado na técnica à qual esta invenção pertence. Todas as publicações e pedidos de patente estão aqui incorporados pela referência até o mesmo ponto como se cada publicação individual ou pedido de patente fosse específica e individualmente indicado como incorporado pela referência.

### EXEMPLOS

[00166] A presente invenção é mais particularmente descrita nos seguintes exemplos que devem ser ilustrativos somente, uma vez que inúmeras modificações e variações no escopo da presente invenção ficarão evidentes na técnica. A menos que de outra forma notado, todas as partes, porcentagens e razões reportadas nos seguintes exemplos estão em uma base em peso e todos os reagentes usados nos exemplos foram obtidos, ou estão disponíveis, a partir dos fornecedores químicos descrito a seguir, ou podem ser sintetizados por técnicas convencionais.

[00167] Composições detergentes da invenção foram preparadas de acordo com a tabela a seguir, exemplos 3 a 6.

RM	CONTROLE 1	EXEMPLO 3	EXEMPLO 4	EXEMPLO 5	EXEMPLO 6
Hidróxido de sódio, grânulos, baixo teor de sal	69,88	62,000	62,000	62,000	62,000
NaOH 50 por cento líquido	10	10,000	13,678	13,678	13,678
Água	20,12	5,700	2,622	2,022	2,262
Formulação 1, 37%	0	22,3	0,000	0,000	0,000
Formulação 2, 38%	0	0	21,7	0,000	0,000
Formulação 3, 37%	0	0	0	22,3	0,000

Formulação 4, 37,4%	0	0	0	0	22,06
Total	100	100	100	100	100

[00168] Todos os detergentes anteriores foram avaliados usando uma concentração de 750 ppm.

Controle 1 – Controle negativo corrido a 666 ppm

Controle 2 – XL sólido em pó disponível da Ecolab, Inc. – corrido a uma concentração de 750 ppm

Formulação 1: 37% em peso da solução de copolímero (A.1): 70:30% em peso dos monômeros polimerizados a1:a2; em que monômero a1 é ácido acrílico e monômero a2 é da fórmula  $H_2C=CH(CH_2)O[CH_2CH(CH_3)O]_3[CH_2CH_2-O]_8-H$ , em que  $R^1$  = hidrogênio,  $R^2$  = etileno ou propileno, aleatoriamente organizado,  $x = 1$ ,  $y = 17$ ,  $R^3 = H$  (peso molecular de copolímero (A.1) aproximadamente 6.000 g/mol; valor K do copolímero (A.1): 21,2).

Formulação 2: 38% em peso da solução de copolímero (A.2): 50:50% em peso dos monômeros polimerizados a1:a2; em que monômero a1 é ácido acrílico e monômero a2 é da fórmula

$H_2C=CH(CH_2)O[CH_2CH_2-O]_{17}-H$ , em que  $R^1$  = hidrogênio,  $R^2$  = etileno,  $x = 1$ ,  $y = 17$ ,  $R^3 = H$  (valor K do copolímero (A.2): 16,5).

Formulação 3: 37% em peso da solução de copolímero (A.3): 50:50% em peso dos monômeros polimerizados a1:a2; em que monômero a1 é ácido acrílico e monômero a2 é da fórmula  $H_2C=CH(CH_2)O[CH_2CH(CH_3)O]_3[CH_2CH_2-O]_8-H$ , em que  $R^1$  = hidrogênio,  $R^2$  = etileno ou propileno, aleatoriamente organizado,  $x = 1$ ,  $y = 17$ ,  $R^3 = H$  (valor K do copolímero (A.3) 24,2).

Formulação 4: 37,4% em peso da solução de copolímero (A.3): 70:30% em peso dos monômeros polimerizados a1:a2; em que monômero a1 é ácido acrílico e monômero a2 é da fórmula

$H_2C=CH(CH_2)O[CH_2CH_2-O]_{17}-H$  (valor K do copolímero (A.4): 19,4).

[00169] Os pesos da molécula dos copolímeros (A.1) a (A.4) foram

medidos por GPC em soluções aquosas tamponadas (valor de pH de 7) e/ou providos conforme definido no valor K.

[00170] Os respectivos copolímeros (A.1) a (A.4) foram usados na forma parcialmente neutralizada, valor de pH 4,5.

### **Teste de acúmulo da película**

[00171] Cada experimento de 100 ciclos foi realizado usando uma máquina de lavar louça Hobart AM-IS industrial. Exemplos 3 a 6 foram testados a uma concentração de 750 ppm e uma dureza da água de 17 grãos. Controle 1 foi testado a 666 ppm de detergente. Controle 2 foi testado a 750 ppm.

[00172] Os experimentos de 100 ciclos foram realizados colocando 6 vidros limpos em uma estante Raburn (ver figura a seguir para arranjo) e colocando a estante dentro da máquina de pratos.

					G
				G	
			G		
		G			
	G			P	
G					

[00173] No início de cada ciclo de lavagem, a quantidade apropriada de composição detergente para alcançar a concentração desejada foi automaticamente dispensada na máquina de lavar louça para manter a concentração de detergente inicial. Os vidros foram secos durante toda a noite e então as seguintes notas numéricas visuais foram atribuídas para acúmulo de película usando uma fonte de luz forte.

[00174] O acúmulo da película nos vidros foi analisado usando um teste de caixa de luz. O teste de caixa de luz padroniza a avaliação das corridas dos vidros no teste de 100 ciclos usando um método analítico. O teste de caixa de luz é baseado no uso de um sistema óptico incluindo uma câmera

fotográfica, um caixa de luz, uma fonte de luz e um medidor de luz. O sistema é controlado por um programa de computador (Spot Advance and Image Pro Plus).

[00175] Depois do teste de 100 ciclos, cada vidro foi colocado no seu lado no caixa de luz e a intensidade da fonte de luz foi ajustada a um valor predeterminado usando um medidor de luz. As condições do teste de 100 ciclos foram inseridas no computador. Uma foto do vidro foi tirada com a câmera e gravada no computador para análise pelo programa. A foto foi analisada usando metade superior do vidro de maneira a evitar o gradiente de escuridão na película do topo do vidro para a base do vidro, com base na forma do vidro.

[00176] Geralmente, uma classificação da caixa de luz inferior indica que mais luz foi capaz de passar através do vidro. Assim, quanto mais inferior o caixa de luz, mais efetiva a composição foi na prevenção da incrustação na superfície do vidro. Avaliação da caixa de luz de um vidro limpo, não usado tem uma pontuação da caixa de luz de aproximadamente 12.000 que corresponde a uma pontuação de 72.000 para a soma de seis vidros.

[00177] As tabelas a seguir mostram os resultados dos testes de caixa de luz. A pontuação da caixa de luz que difere em 10.000 é considerada significativa.

Hobart AM15 Resultados

	VIDROS	PLÁSTICO	TOTAL
CONTROLE 1	393210	65535	458745
CONTROLE 2	147284	30191	177475
EXEMPLO 3	153540	17341	170881
EXEMPLO 4	272879	20481	293360
EXEMPLO 5	154682	20826	175508
EXEMPLO 6	167385	65535	232920

Hobart AM14 Resultados

	VIDROS	PLÁSTICO	TOTAL
CONTROLE 1	393210	64452	457662
CONTROLE 2	173689	32031	205720
EXEMPLO 3	172968	19674	192642
EXEMPLO 4	214159	20122	234281
EXEMPLO 5	137039	43049	180088
EXEMPLO 6	116702	58799	175501

[00178] Os resultados indicam que os exemplos 3-6 contendo uma

combinação de um Copolímero (A) e uma fonte de alcalinidade significativamente melhoraram ou tiveram pontuações de caixa de luz pelo menos substancialmente similares ao controle 1 e 2. Conforme mostrado nas tabelas anteriores em que os exemplos forneceram medições de luz total (Soma das medições de vidro e plástico) tanto menores que o controle 1 e/ou 2 quanto realizadas na faixa aceitável de controle 1 e/ou 2, as formulações do exemplo demonstraram limpeza pelo menos substancialmente similar.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição detergente para controle de crosta de água dura, caracterizada pelo fato de que compreende:

pelo menos 50% em peso de hidróxido de metal alcalino; e

pelo menos um copolímero (A) consistindo dos seguintes monômeros na forma copolimerizada:

(1) de 30 a 95% em peso de pelo menos um ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilenicamente insaturado, ou um anidrido ou sal do mesmo,

(2) de 5 a 70% em peso de pelo menos um monômero não iônico da fórmula I



em que R<sup>1</sup> é hidrogênio ou metila, R<sup>2</sup> é alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> idênticos ou diferentes, retos ou ramificados em que R<sup>2</sup>-O pode ser arranjado em blocos ou aleatoriamente, e R<sup>3</sup> é hidrogênio ou um alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadeia reta ou ramificada, x é 0, 1 ou 2 e y é um número de 3 a 50, e

(3) de 0 a 30% em peso de um monômero etilenicamente insaturado selecionado do grupo consistindo de acrilamida, t-butilacrilamida, acetato de vinila, vinil metil éter, hidroxibutil vinil éter, 1-vinilpirrolidona, 1-vinilcaprolactama, 1-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, metacrilato de metila, acrilato de etila, isobuteno, di-isobuteno, isoprenol, 1-octeno, N,N-dimetilacrilamida e estireno;

em que a composição detergente é livre de fosfato.

2. Composição detergente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente um polímero adicional selecionado do grupo que consiste em: poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), homopolímeros de poli(ácido maleico), copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico ou ácido maleico, terpolímeros de ácido

acrílico, ácido metacrílico, e ácido maleico, e combinações dos mesmos.

3. Composição detergente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende um fosfonato.

4. Composição detergente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende de 50% em peso a 90% em peso do hidróxido de metal alcalino, e de 1% em peso a 25% em peso do copolímero (A).

5. Composição detergente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende 1% em peso a 20% em peso de um polímero adicional.

6. Composição detergente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que y na fórmula (I) é >5, e R<sup>1</sup> na fórmula (I) é H, x na fórmula (I) é 2, e R<sup>1</sup> na fórmula (I) é metila.

7. Composição detergente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o copolímero (A) compreende, na forma copolimerizada, de 40 a 95% em peso de monômero de ácido carboxílico, ou anidrido ou sal do mesmo, e de 5 a 60% em peso de monômero não iônico da fórmula (I).

8. Composição detergente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que adicionalmente compreende pelo menos um ingrediente funcional selecionado do grupo que consiste em: agentes quelantes, agentes sequestrantes, fontes alcalinas, condicionadores de água, tensoativos, agentes de endurecimento, agentes de branqueamento, desinfetantes, ativadores, construtores de detergente, cargas, agentes desespumantes, agentes antirre deposição, abrillantadores ópticos, corantes, odoríferos, agentes estabilizantes, dispersantes, enzimas, inibidores de corrosão, espessantes e modificadores da solubilidade.

9. Composição detergente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R<sup>2</sup> é selecionado de CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), e



y é na faixa de 8 a 40, e/ou em que o monômero de ácido carboxílico ou anidrido ou sal do mesmo é selecionado do grupo que consiste em ácido acrílico, ácido metacrílico e sais dos mesmos.

10. Composição detergente de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que a composição detergente é um sólido.

11. Composição detergente de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que a dita composição detergente sólida é um sólido fundido, prensado ou extrudado.

12. Solução de limpeza alcalina, caracterizada pelo fato de que compreende:

de 1 a 1.500 ppm de um hidróxido de metal alcalino; e

de 5 a 500 ppm de pelo menos um copolímero (A) consistindo nos seguintes monômeros, na forma copolimerizada,

(1) de 30 a 95% em peso de pelo menos um ácido carboxílico  $C_3-C_8$  monoetilenicamente insaturado, ou um anidrido ou sal dos mesmos,

(2) de 5 a 70% em peso de pelo menos um monômero não iônico da fórmula I



em que  $R^1$  é hidrogênio ou metila,  $R^2$  são alquilenos  $C_2-C_6$  idênticos ou diferentes, retos ou ramificados os quais podem ser arranjados em blocos ou aleatoriamente, e  $R^3$  é hidrogênio ou um alquila  $C_1-C_4$  de cadeia reta ou ramificada, x é 0, 1 ou 2 e y é um número de 3 a 50, e

(3) de 0 a 30% em peso de um monômero etilenicamente insaturado selecionado do grupo consistindo de acrilamida, t-butilacrilamida, acetato de vinila, vinil metil éter, hidroxibutil vinil éter, 1-vinilpirrolidona, 1-vinilcaprolactama, 1-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, metacrilato de metila, acrilato de etila,

isobuteno, di-isobuteno, isoprenol, 1-octeno, N,N-dimetilacrilamida e estireno;

em que a solução de limpeza é livre de fosfato.

13. Solução de limpeza alcalina de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que adicionalmente compreende 5 a 250 ppm de um polímero adicional selecionado de um ou mais dos seguintes: poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), homopolímeros de poli(ácido maleico), copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico e/ou maleico, terpolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, e ácido maleico, e combinações dos mesmos

14. Solução de limpeza alcalina de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que adicionalmente compreende um fosfonato.

15. Solução de limpeza alcalina de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que adicionalmente compreende pelo menos um ingrediente funcional selecionado do grupo que consiste em: agentes quelantes, agentes sequestrantes, fontes alcalinas, condicionadores de água, tensoativos, agentes de endurecimento, agentes de branqueamento, desinfetantes, ativadores, construtores de detergente, cargas, agentes desespumantes, agentes antirre deposição, abrillantadores ópticos, corantes, odoríferos, agentes estabilizantes, dispersantes, enzimas, inibidores de corrosão, espessantes e modificadores da solubilidade.

16. Solução de limpeza alcalina de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o copolímero ácido carboxílico/poli(óxido de alquilenos) compreende de 40 a 95% em peso de pelo menos um ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilenicamente insaturado, ou anidrido ou sal do mesmo, e de 5 a 60% em peso de monômero não iônico da fórmula (I).

17. Solução de limpeza alcalina de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que y na fórmula (I) é >5, x na fórmula (I) é 1, e R<sup>1</sup> na fórmula (I) é H, ou em que y na fórmula (I) é >5, x na fórmula (I) é 2, e R<sup>1</sup> na fórmula (I) é metila.

18. Solução de limpeza alcalina de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que o copolímero (A) compreende de 45 a 90% em peso do monômero de ácido carboxílico anidrido ou sal dos mesmos, na forma copolimerizada, de 5 a 55% em peso do monômero não iônico da fórmula (I).

19. Solução de limpeza alcalina de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que y é na faixa de 8 a 40 do monômero não iônico da fórmula (I), e/ou em que o monômero de ácido carboxílico, ou anidrido ou sal dos mesmos, é selecionado do grupo que consiste em ácido acrílico, ácido metacrílico e sais dos mesmos.

20. Solução de limpeza alcalina de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que  $R^2$  é selecionado de  $CH_2CH_2$  e  $CH_2CH(CH_3)$  e y é na faixa de 8 a 40.