

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 923 649**

51 Int. Cl.:

C11D 3/04 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 7/06 (2006.01)

C11D 7/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2014 PCT/US2014/059859**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015 WO15054471**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2014 E 14852428 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2022 EP 3055400**

54 Título: **Composición de detergente alcalino que contiene un copolímero de ácido carboxílico/óxido de polialquileno para el control de incrustaciones de agua dura**

30 Prioridad:

09.10.2013 US 201314049883

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.09.2022

73 Titular/es:

**ECOLAB USA INC. (100.0%)
1 Ecolab Place
St. Paul, MN 55102, US**

72 Inventor/es:

**SILVERNAIL, CARTER M.;
OLSON, ERIK C.;
WALTERS, KERRIE;
DETERING, JUERGEN;
KINGMA, AREND JOUKE y
DAILEY, JAMES S.**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 923 649 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de detergente alcalino que contiene un copolímero de ácido carboxílico/óxido de polialquileño para el control de incrustaciones de agua dura

Campo técnico

La presente invención se relaciona con el campo de las composiciones de detergentes alcalinos. En particular, la presente invención se relaciona con composiciones de detergentes alcalinos bajos en fósforo que incluyen un copolímero de ácido carboxílico y óxido de polialquileño para el control de la incrustación del agua.

Antecedentes de la invención

El nivel de dureza en el agua puede tener un efecto nocivo en muchos sistemas. Por ejemplo, cuando el agua dura sola, o junto con las composiciones de limpieza, entra en contacto con una superficie, puede provocar la precipitación de la incrustación de agua dura en la superficie en contacto. La incrustación es la precipitación de una sal de una solución que se encuentra sobresaturada con respecto a la sal. En general, agua dura se refiere a agua que tiene un nivel total de iones calcio y magnesio en exceso de 100 ppm que se expresan en unidades de ppm de carbonato de calcio. A menudo, la relación molar de calcio a magnesio en agua dura es 2:1 o 3:1. Aunque la mayoría de los lugares tienen agua dura, la dureza del agua tiende a variar de un lugar a otro.

También se conoce que el agua dura reduce la eficacia de los detergentes alcalinos convencionales que se usan en aplicaciones de cuidado de vehículos, lavado de vajilla, lavandería, alimentos y bebidas y limpieza de superficies duras. Un método para contrarrestar esto incluye añadir agentes quelantes o de secuestro en composiciones de detergente que se pretenden mezclar con agua dura en una cantidad suficiente para manejar la dureza. Sin embargo, en muchos casos la dureza del agua excede la capacidad quelante de la composición. Como resultado, los iones de calcio libres se pueden encontrar disponibles para provocar la precipitación, o para atacar los componentes activos de la composición, lo que provoca otros efectos nocivos, tales como poca efectividad de limpieza o acumulación de incrustaciones de cal.

Los detergentes alcalinos, particularmente aquellos que se pretenden a uso institucional y comercial, contienen generalmente fosfatos, ácido nitrilotriacético (NTA) o ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente secuestrante para secuestrar los iones metálicos que se asocian con el agua dura tales como calcio, magnesio y hierro y también para eliminar residuos.

En particular, NTA, EDTA o polifosfatos tales como el tripolifosfato de sodio y sus sales se usan en detergentes debido a su capacidad para solubilizar sales y/o residuos inorgánicos preexistentes. Cuando las sales de calcio y magnesio precipitan, los cristales se pueden unir a la superficie que se limpia y provocar efectos indeseables. Por ejemplo, la precipitación del carbonato de calcio en la superficie de la vajilla puede afectar negativamente el aspecto estético de la vajilla, lo que da un aspecto sucio. La capacidad del NTA, EDTA y polifosfatos para eliminar iones metálicos facilita la detergencia de la solución al prevenir la precipitación de la dureza, lo que ayuda a eliminar los residuos y/o prevenir la redeposición de residuos durante el proceso de lavado.

Si bien son efectivos, los fosfatos y el NTA se encuentran sujetos a las regulaciones gubernamentales debido a preocupaciones ambientales y sanitarias. Aunque el EDTA no se encuentra regulado actualmente, se cree que las regulaciones gubernamentales se pueden implementar debido a la persistencia ambiental. Existe, por lo tanto, una necesidad en la técnica de una composición de limpieza alternativa, y preferentemente respetuosa con el medio ambiente, que pueda reducir el contenido de compuestos que contienen fósforo tales como fosfatos, fosfonatos, fosfitos y polímeros de fosfinato acrílico, así como también aminocarboxilatos persistentes tales como NTA y EDTA.

El documento núm. US 2007/238637 A1 se relaciona con un proceso para preparar composiciones de detergente granulares o pulverulentas, que comprende la preparación de un polvo en base a detergente mediante el secado de una suspensión acuosa de detergente, que comprende añadir a la suspensión un copolímero que se puede obtener mediante la copolimerización de radicales libres de (A) de 50 a 99,5 mol % de un ácido monocarboxílico monoetilénicamente insaturado y/o una sal del mismo, (B) de 0,5 a 20 mol % de un monómero I monoetilénicamente insaturado alcoxilado en el que las variables se definen como sigue: R1 es hidrógeno o metilo; R2 es $-(CH_2)_xO-$, $-CH_2-NR_5-$, $-CH_2-O-CH_2-CR_6R_7-CH_2-O-$ o $-CONH-$; R3 son radicales alquileño C2-C4 iguales o diferentes, que se pueden encontrar dispuestos en bloques o al azar, siendo la proporción de radicales etileno de al menos 50 mol %; R4 es hidrógeno, alquilo C1-C4, $-SO_3M$ o $-PO_3M_2$; R5 es hidrógeno o $-CH_2-CR_1-CH_2-$; R6 es $-O-[R_3-O]_n-R_4$, donde los radicales $-[R_3-O]_n$ pueden ser diferentes de los radicales $-[R_3-O]_n-$ adicionales presentes en la Fórmula I; R7 es hidrógeno o etilo; M es metal alcalino o hidrógeno; n es de 4 a 250; x es 0 o 1, (C) de 0 a 50 mol % de un ácido dicarboxílico monoetilénicamente insaturado, de un anhídrido y/o de una sal del mismo y (D) de 0 a 20 mol % de un monómero monoetilénicamente insaturado copolimerizable adicional y tiene un peso molecular (MW) promedio de 30 000 a 500 000 g/mol y un valor de K de 40 a 150 (medido a pH 7 en solución acuosa al 1 % en peso a 25 °C).

El documento núm. EP 1354936 A1 describe una composición de detergente que contiene al menos 0,1 % en peso de al menos un polímero que se selecciona del grupo que consiste en 1) un polímero en base a ácido policarboxílico que contiene una cadena de polialquilenglicol en la estructura del mismo, 2) un polímero en base a ácido (met)acrílico terminado con un grupo de ácido sulfónico, y 3) un copolímero en base a ácido maleico (sal)-ácido acrílico (sal) que tiene una dispersabilidad de arcilla bajo una condición de 50 ppm de carbonato de calcio de 0,3 o más; y al menos 0,5 % en peso de un compuesto tensioactivo ramificado a mitad de cadena de cadena alquílica más larga.

Por consiguiente, es un objetivo en la presente descripción proporcionar una mejora del proceso para la prevención de incrustaciones en la limpieza alcalina tal como la que se usa en el lavado de vajilla, limpieza de superficies duras o CIP, lavado de automóviles, limpieza de instrumentos, limpieza de calderas o torres de enfriamiento, limpieza de lavandería.

Otro objetivo es proporcionar composiciones para el control de incrustaciones que se pueden usar junto con una composición de limpieza para prevenir depósitos de incrustaciones no solo en las superficies a limpiar, sino también en los propios componentes de la máquina de limpieza.

Otros objetivos, aspectos y ventajas de esta invención serán evidentes para un experto en la técnica en vista de la siguiente descripción, los dibujos, y las reivindicaciones adjuntas.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona una composición de detergente que incluye un copolímero (A) que se define más abajo (que incluye en algunas modalidades copolímeros que tienen un peso molecular de 1000 a 50 000 g/mol) para el control de incrustaciones, y un hidróxido de metal alcalino. La presente invención describe una composición de detergente para el control de incrustaciones de agua dura que comprende: al menos 50 % en peso de hidróxido de metal alcalino; y al menos un copolímero (A) que comprende los siguientes monómeros en forma copolimerizada: de 30 a 95 % en peso de al menos un ácido carboxílico C3-C8 monoetilénicamente insaturado, o un anhídrido o sal del mismo, y de 5 a 70 % en peso de al menos un monómero no iónico de la Fórmula I



en el que R1 es hidrógeno o metilo, R2 es alquilenos C2-C6 lineales o ramificados, idénticos o diferentes, en donde R2-O se puede encontrar dispuesto en bloques o al azar, y R3 es hidrógeno o un alquilo C1-C4 de cadena lineal o ramificada, x es 0, 1 o 2 y es un número de 3 a 50; en donde la composición de detergente se encuentra libre de fosfato, el copolímero (A) tiene un valor de K de 15 a 30 medido a pH 7 en una solución acuosa al 1 % en peso a 25 °C.

La invención también se relaciona con una solución de limpieza alcalina que comprende: de 1 a 1500 ppm de un hidróxido de metal alcalino; y de 5 a 500 ppm de al menos un copolímero (A) que comprende los siguientes monómeros en forma copolimerizada: de 30 a 95 % en peso de al menos un ácido carboxílico C3-C8 monoetilénicamente insaturado, o un anhídrido o sal del mismo, y de 5 a 70 % en peso de al menos un monómero no iónico de la Fórmula I



en la que R1 es hidrógeno o metilo, R2 son alquilenos C2-C6 lineales o ramificados, idénticos o diferentes, que se pueden encontrar dispuestos en bloques o al azar, y R3 es hidrógeno o un alquilo C1-C4 lineal o ramificado, x es 0, 1 o 2 y es un número del 3 al 50; en donde la solución de limpieza alcalina se encuentra libre de fosfato, el copolímero (A) tiene un valor de K de 15 a 30 medido a pH 7 en una solución acuosa al 1 % en peso a 25 °C.

La composición de detergente de acuerdo con la presente invención puede contener uno o más polímeros adicionales y/o un fosfonato. Los ejemplos de polímeros adicionales adecuados incluyen ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, homopolímeros de ácido polimaleico, copolímeros de ácido acrílico metacrílico o maleico (y combinaciones de los mismos). Otros polímeros adicionales que se pueden incluir son copolímeros o terpolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, y/o ácido maleico. Tales polímeros adicionales se pueden modificar hidrófobamente. Estos y otros polímeros adecuados para su uso de acuerdo con las composiciones de detergentes de la invención se establecen en la descripción de la invención. Preferentemente, los detergentes de la invención mantienen la limpieza mientras también controlan las incrustaciones de agua dura en aplicaciones de detergente entre pH 9,5 y 13.

Los dibujos y la descripción detallada se deben considerar de naturaleza ilustrativa y no restrictiva.

Descripción detallada de la invención

La composición de detergente de la presente invención incluye un hidróxido de metal alcalino y un copolímero (A) que tiene un valor de K de 15 a 30 medido a pH 7 en una solución acuosa al 1 % en peso a 25 °C. Además, las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención se encuentran libres de fosfato, y se pueden encontrar libres de NTA para cumplir determinados estándares regulatorios. Las composiciones de detergente de acuerdo con la presente invención se pueden usar para el lavado de vajilla a máquina y manual, los prelavados, la limpieza y el desmanchado de ropa y textiles, la limpieza y el desmanchado de alfombras, las aplicaciones de limpieza y cuidado de vehículos, limpieza y desmanchado de superficies, limpieza y desmanchado de cocinas y baños, limpieza y desmanchado de suelos, operaciones de limpieza en el lugar, limpieza y desmanchado de uso general, y/o limpiadores industriales o domésticos. La composición se puede encontrar en forma de concentrado líquido, solución de uso, un bloque sólido, gránulos o polvo.

Para que la presente invención se pueda entender más fácilmente, primero se definen determinados términos. A menos que se defina de cualquier otra manera, todos los términos técnicos y científicos que se usan en la presente descripción tienen el mismo significado como se entiende comúnmente por un experto en la técnica a la que pertenecen las modalidades de la invención. Al describir y reivindicar las modalidades de la presente invención, se usará la siguiente terminología de acuerdo con las definiciones que se establecen más abajo.

El término "limpieza", como se usa en la presente descripción, se refiere a realizar o ayudar a la eliminación de cualquier residuo, blanqueo, reducción de la población microbiana, o una combinación de los mismos.

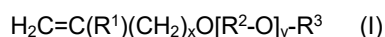
El término "por ciento en peso", "% en peso", "por ciento por peso", "% por peso", y variaciones de los mismos, como se usa en la presente descripción, se refieren a la concentración de una sustancia como el peso de esa sustancia dividido por el peso total de la composición y multiplicado por 100. Se entiende que, como se usa en la presente, "por ciento", "%", pretenden ser sinónimos de "por ciento en peso", "% en peso", etc.

Agentes de control de incrustaciones de copolímero

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la invención incluyen un hidróxido de metal alcalino y un copolímero (A) para controlar las incrustaciones de agua dura.

Los agentes de control de incrustaciones duras son copolímeros que tienen los siguientes monómeros en forma copolimerizada:

- a1) 30 a 95 % en peso de al menos un ácido carboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado, o un anhídrido o sal del mismo,
- a2) 5 a 70 % en peso de al menos un monómero no iónico de la Fórmula (I)



en la que R¹ es hidrógeno o metilo, R² son alquilenos C₂-C₆ lineales o ramificados, idénticos o diferentes, en donde R²-O se puede encontrar dispuesto en bloques o al azar, y R³ es hidrógeno o un alquilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada, x es 0, 1 o 2 y es un número de 3 a 50,

- a3) 0 a 30 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados adicionales que son polimerizables con a1) y a2),

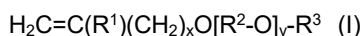
donde la suma de a1), a2) y a3) suma 100 % en peso.

Como monómero a1), el copolímero (A) comprende de 30 a 95 % en peso de al menos un ácido carboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado, anhídrido, o una sal del mismo.

Los ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados adecuados son especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido vinilacético, ácido alilacético, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacónico y ácido itacónico, y sales solubles en agua de los mismos. Cuando los ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados que se mencionan pueden formar anhídridos, estos últimos también son adecuados como monómeros a1), por ejemplo anhídrido maleico y anhídrido itacónico.

Los ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados preferidos son el ácido acrílico y el ácido metacrílico, y las sales solubles en agua de los mismos. Las sales solubles en agua son especialmente las sales de sodio y potasio de los ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados.

Como monómero a2), el copolímero (A) contiene de 5 a 70 % en peso de al menos un monómero no iónico de la Fórmula (I)



en el que R^1 es hidrógeno o metilo, R^2 es alquileo C_2-C_6 idéntico o diferente, que puede ser lineal o ramificado y en donde R^2-O se puede encontrar dispuesto en bloques o al azar, y R^3 es hidrógeno o un alquilo C_1-C_4 de cadena lineal o ramificada, x es 0, 1, 2 y y es de 3 a 50.

5 Los grupos R^2-O se pueden encontrar dispuestos en bloques y al azar, es decir, en uno o más bloques de óxido de alquileo idéntico y adicionalmente al azar en uno o más bloques de dos o más óxidos de alquileo diferentes. Esto también se incluye en la redacción "dispuestos en bloques o al azar".

10 Los monómeros no iónicos a2) preferidos son aquellos en base a alcohol alílico ($R^1=H$; $x=1$) e isoprenol ($R^1=metilo$; $x=2$).

15 El monómero no iónico a2) comprende preferentemente un promedio de 8 a 40, con mayor preferencia de 10 a 30, especialmente de 10 a 25 unidades de óxido de alquileo. El índice y en la Fórmula (I) se basa en el número medio de unidades de óxido de alquileo.

Las unidades de óxido de alquileo R^2-O preferidas son óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y óxido de 1,2-butileno, dándose preferencia particularmente al óxido de etileno y el óxido de 1,2-propileno.

20 En una modalidad específica, los monómeros no iónicos a2) solo comprenden unidades de óxido de etileno. En una modalidad específica adicional, los monómeros no iónicos a2) comprenden unidades de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno, que se pueden encontrar dispuestas en bloques o al azar.

R^3 es preferentemente hidrógeno o metilo.

25 Como monómero a3), el copolímero (A) puede comprender de 0 a 30 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables adicionales con a1) y a2).

30 Los monómeros etilénicamente insaturados a3) adicionales útiles incluyen, por ejemplo, acrilamida, t-butilacrilamida, acetato de vinilo, vinilmetiléter, hidroxibutiviniléter, 1-vinilpirrolidona, 1-vinilcaprolactama, 1-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, metil metacrilato, acrilato de etilo, isobuteno, diisobuteno, isoprenol, 1-alquenos tales como 1-octeno, N,N-dimetilacrilamida y estireno.

35 La proporción de monómeros copolimerizados a1), especialmente de ácido acrílico copolimerizado, ácido metacrílico o de una sal hidrosoluble de estos ácidos, es preferentemente de 30 a 95 % en peso, preferentemente de 40 a 95 % en peso, con mayor preferencia de 45 a 90 % en peso y especialmente preferible de 50 a 85 % en peso. La proporción a2) de unidades monoméricas de la Fórmula (I) es preferentemente de 5 a 70 % en peso, preferentemente de 5 a 60 % en peso, con mayor preferencia de 5 a 50 % en peso y especialmente de 10 a 50 % en peso.

40 Si los monómeros a3) se encuentran presentes en el copolímero (A), la proporción de los mismos es preferentemente de hasta 20 % en peso, con mayor preferencia de hasta 15 % en peso y especialmente de hasta 10 % en peso.

45 Los copolímeros (A) tienen preferentemente un peso molecular medio (M_w) de 1000 a 200 000 g/mol, preferentemente de 1000 a 100 000 g/mol, con mayor preferencia de 1000 a 50 000 g/mol, que se determina por cromatografía de filtración en gel a temperatura ambiente con agua (Valor de pH 7) como eluyente frente a estándares de poliácrlato.

50 Los valores de K de los copolímeros (A) se encuentran en el intervalo de 15 a 30, medidos a pH 7 en una solución acuosa al 1 % en peso a 25 °C de acuerdo con H. Fikentscher, Cellulose-Chemie volumen 13, páginas 58-64 y 71-74 (1932).

55 Los copolímeros (A) se pueden preparar mediante polimerización de radicales libres de los respectivos monómeros. Es posible trabajar mediante cualquier proceso conocido de polimerización de radicales libres. Además de la polimerización en masa, se deben mencionar especialmente los procesos de polimerización en solución y polimerización en emulsión, dándose preferencia a la polimerización en solución.

60 La polimerización se realiza preferentemente en agua como solvente. Sin embargo, también se puede realizar en solventes alcohólicos, especialmente alcoholes C_1-C_4 , tales como metanol, etanol e isopropanol, o mezclas de estos disolventes con agua.

Los iniciadores de polimerización adecuados son compuestos que se descomponen térmicamente, por un mecanismo redox o fotoquímicamente (fotoiniciadores) para formar radicales libres.

65 Entre los iniciadores de polimerización térmicamente activos, se da preferencia a los iniciadores que tienen una temperatura de descomposición en el intervalo de 20 a 180 °C, especialmente de 50 a 90 °C. Los ejemplos de

iniciadores térmicos adecuados son compuestos peroxo inorgánicos tales como peroxodisulfatos (peroxodisulfato de amonio y preferentemente peroxodisulfato de sodio), peroxosulfatos, percarbonatos y peróxido de hidrógeno; compuestos peroxo orgánicos tales como peróxido de diacetilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis(o-tolilo), peróxido de succinilo, perneodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, perneodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo y peroxidicarbamato de diisopropilo; compuestos azo tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y dihidrocloruro de azobis(2-amidopropano).

Cualquiera de los iniciadores anteriores se puede usar en combinación con compuestos reductores como sistemas iniciadores/reguladores. Los ejemplos de tales compuestos reductores incluyen compuestos de fósforo tales como ácido fosforoso, hipofosfitos y fosfinatos, compuestos de azufre tales como hidrogenosulfito de sodio, sulfito de sodio y formaldehído-sulfoxilato de sodio, e hidrazina.

También se usan frecuentemente sistemas iniciadores redox que consisten en un compuesto peroxo, una sal metálica y un agente reductor. Los ejemplos de compuestos peroxo adecuados son peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato (como la sal de amonio, sodio o potasio), peroxosulfatos, y compuestos peroxo orgánicos tales como hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno o peróxido de dibenzoilo. Las sales metálicas adecuadas son en particular sales de hierro (II) tales como sulfato de hierro (II) heptahidratado. Los agentes reductores adecuados son el sulfito de sodio, la sal de disodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, la sal de disodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, el hidroximetanosulfonato de sodio, el ácido ascórbico, el ácido isoascórbico o mezclas de los mismos.

Los ejemplos de fotoiniciadores adecuados son benzofenona, acetofenona, bencildialquilcetonas y derivados de los mismos.

Se da preferencia al uso de iniciadores térmicos, dándose preferencia a los compuestos peroxo inorgánicos, especialmente peroxodisulfato de sodio. Los compuestos peroxo se usan de manera especialmente ventajosa en combinación con agentes reductores que contienen azufre, especialmente hidrogenosulfito de sodio, como sistema iniciador redox. En el caso de uso de este sistema iniciador/regulador, se obtienen copolímeros que comprenden $-\text{SO}_3\text{Na}^+$ y/o $-\text{SO}_4\text{Na}^+$ como grupos terminales, que destacan por un excepcional poder de limpieza y acción inhibidora de incrustaciones.

Alternativamente, también es posible usar sistemas de iniciadores/reguladores que contienen fósforo, por ejemplo, hipofosfitos/fosfinatos.

Las cantidades de fotoiniciador y del sistema iniciador/regulador se deben adecuar a las sustancias que se usan en cada caso. Si, por ejemplo, se usa el sistema preferido de peroxodisulfato/hidrogenosulfito, se usan típicamente de 2 a 6 % en peso, preferentemente de 3 a 5 % en peso de peroxodisulfato y generalmente de 5 a 30 % en peso, preferentemente de 5 a 10 % en peso de hidrogenosulfito, en cada caso en base a los monómeros a1) y a2) y opcionalmente a3).

Si se desea, también es posible usar reguladores de polimerización. Los ejemplos adecuados son compuestos de azufre tales como mercaptoetanol, 2-etilhexiltioglicolato, ácido tioglicólico y dodecilmercaptano. Cuando se usan reguladores de polimerización, la cantidad que se usa de los mismos es generalmente de 0,1 a 15 % en peso, preferentemente de 0,1 a 5 % en peso y con mayor preferencia de 0,1 a 2,5 % en peso, en base a los monómeros a1) y a2) y opcionalmente a3).

La temperatura de polimerización es generalmente de 20 a 200 °C, preferentemente de 20 a 150 °C, y con mayor preferencia de 20 a 120 °C.

La polimerización se puede realizar bajo presión atmosférica, pero preferentemente se realiza en un sistema cerrado bajo la presión autógena que se desarrolla.

El copolímero (A) se puede obtener en estado ácido, pero también, si se desea para la aplicación, se puede neutralizar total o parcialmente mediante la adición de bases, especialmente de solución de hidróxido de sodio, tan pronto como durante la polimerización o después de que la polimerización ha terminado. El pH preferido de las soluciones acuosas se encuentra en el intervalo de 3 a 8,5.

El copolímero (A) se puede usar directamente en forma de soluciones acuosas que se obtienen en el curso de la preparación por medio de polimerización de solvente en agua, o en forma seca (que se obtiene, por ejemplo, mediante secado por aspersión, granulación por aspersión, secado por aspersión fluidizado, secado por rodillos o liofilización).

En un aspecto adicional de la invención, el copolímero (A) puede incluir unidades monoméricas adicionales, además de aquellas unidades a1), a2) y opcionalmente a3) que se describen en la presente descripción, en la medida en que las unidades monoméricas adicionales no interfieran con la solidificación y/o control de incrustaciones que se proporciona por las composiciones de detergente y/o los beneficios de rendimiento adicionales que se describen en la presente descripción. En un aspecto preferido, los copolímeros (A) no incluyen unidades monoméricas adicionales.

En una modalidad, una composición de detergente de acuerdo con la invención puede contener menos de 60 % en peso (cantidad activa) de copolímero (A), más particularmente, menos de 55 % en peso de copolímero (A). En otra modalidad, una composición de detergente de acuerdo con la invención puede contener entre 5 % y 50 % en peso de agentes de control de incrustaciones de agua dura de copolímero, más particularmente, entre 10 % y 40 % en peso de copolímero (A).

Fuente de alcalinidad

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la invención incluyen al menos 50 % de hidróxido de metal alcalino para potenciar la limpieza y mejorar el rendimiento de eliminación de residuos. En general, se espera que una composición de detergente concentrada incluya la fuente alcalina en una cantidad de al menos 50 % en peso de hidróxido de metal alcalino. Con el fin de proporcionar espacio suficiente para otros componentes en el concentrado se puede proporcionar hidróxido de metal alcalino en el concentrado en una cantidad de menos de 95 % en peso, menos de 90 % en peso, o menos de 85 % en peso.

Una cantidad efectiva de una o más fuentes alcalinas se debe considerar como una cantidad que proporciona una composición de uso que tiene un pH de al menos 8 y usualmente entre 9,5 y 14. Cuando la composición de uso tiene un pH entre 8 y 10, se puede considerar ligeramente alcalina, y cuando el pH es mayor de 13, la composición de uso se puede considerar cáustica. En algunas circunstancias, la composición de detergente puede proporcionar una composición de uso que sea útil a niveles de pH más abajo de 8. En tales composiciones, se puede omitir la fuente alcalina, y se pueden usar agentes de ajuste de pH adicionales para proporcionar la composición de uso con el pH deseado. Los ejemplos de fuentes alcalinas adecuadas de la composición de detergente incluyen, pero no se limitan a, carbonatos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinos. En un aspecto preferido la fuente de alcalinidad es un hidróxido de metal alcalino. Los carbonatos de metales alcalinos ilustrativos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a: carbonato de sodio o potasio, bicarbonato, sesquicarbonato y mezclas de los mismos.

Los hidróxidos de metales alcalinos ilustrativos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, hidróxido de sodio, litio, o potasio, dándose preferencia al hidróxido de sodio. El hidróxido de metal alcalino se puede añadir a la composición de detergente en cualquier forma conocida en la técnica, que incluyen perlas sólidas, que se disuelven en una solución acuosa o una combinación de las mismas. Los hidróxidos de metales alcalinos se encuentran disponibles comercialmente como un sólido en la forma de sólidos en perlas o lechos que tienen una mezcla de tamaños de partículas que varían de malla 12-100 U.S., o como una solución acuosa, como por ejemplo, como una solución al 45 % y al 50 % en peso. En una modalidad, el hidróxido de metal alcalino se añade en la forma de una solución acuosa, particularmente una solución de hidróxido al 50 % en peso, para reducir la cantidad de calor que se genera en la composición debido a la hidratación del material alcalino sólido.

Además de la primera fuente de alcalinidad, la composición de detergente puede comprender una fuente de alcalinidad secundaria. Los ejemplos de fuentes alcalinas secundarias útiles incluyen, pero no se limitan a: silicatos metálicos tales como silicato o metasilicato de sodio o potasio; carbonatos metálicos tales como carbonato, bicarbonato, sesquicarbonato de sodio o potasio y mezclas de los mismos; boratos metálicos tales como borato de sodio o potasio; y etanolaminas y aminas. Tales agentes de alcalinidad se encuentran comúnmente disponibles ya sea en forma acuosa o en polvo, cualquiera de los cuales es útil en la formulación de las presentes composiciones de detergentes.

Los silicatos ilustrativos incluyen, por ejemplo, silicatos de tipo lámina cristalina con la fórmula general $\text{NaMSi}_a\text{O}_{2a+1}b\text{H}_2\text{O}$, donde M es sodio o hidrógeno, a es de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, valores particularmente preferidos para a siendo 2, 3 o 4, y b es de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Además, se pueden usar silicatos de sodio amorfos con una relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 1 a 3,5, preferentemente de 1,6 a 3 y especialmente de 2 a 2,8.

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la invención son libres de fosfatos. Libre de fosfato (también denominado "libre de fosfato") significa que una composición de detergente de acuerdo con la presente invención contiene menos de aproximadamente 0,5 % en peso, más particularmente, menos de aproximadamente 0,1 % en peso, e incluso más particularmente menos de aproximadamente 0,01 % en peso de fosfato en base al contenido total de sólidos de dicha composición de detergente. En otras modalidades de la invención, las composiciones de detergentes son composiciones bajas en fosfato que contienen más abajo de al menos 20 % en peso de fosfato, más debajo de al menos 10 % en peso, más debajo de al menos 5 % en peso, o más debajo de al menos 1 % en peso.

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la invención se pueden encontrar además libres de NTA (también denominadas como "libres de NTA"), lo que significa una composición concentrada que tiene menos de aproximadamente 0,5 % en peso, menos de aproximadamente 0,1 % en peso y, a menudo, menos de aproximadamente 0,01 % en peso de NTA en base al contenido de sólidos de dicha composición de detergente.

Polímero/fosfonato adicional opcional

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención pueden contener uno o más polímeros adicionales o un fosfonato además del copolímero (A). Los ejemplos de polímeros adicionales adecuados incluyen ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, homopolímeros de ácido polimaleico, copolímeros de ácido acrílico metacrílico o maleico (y combinaciones de los mismos). Otros polímeros que se pueden incluir son polímeros, copolímeros o terpolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, y/o ácido maleico. Cualquiera de los polímeros adicionales se puede modificar hidrófobamente. El polímero adicional, si se encuentra presente, generalmente se encuentra presente en una cantidad de 0-20 % en peso; preferentemente de 0-15 % en peso y con mayor preferencia de 0-10 % en peso.

En un aspecto, las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención pueden incluir, además del copolímero (A), policarboxilatos, que se pueden modificar hidrófila o hidrófobamente. En un aspecto, los polímeros de policarboxilato adicionales se pueden encontrar presentes en cantidades de hasta 20 % en peso.

Los ejemplos adecuados son sales de metales alcalinos de homo y copolímeros de ácido acrílico o de ácido metacrílico. Son adecuados para la copolimerización ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Un policarboxilato adecuado es especialmente ácido poliacrílico, que tiene preferentemente una masa molar (M_w) de 1000 a 40 000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, entre este grupo, se puede dar preferencia al ácido poliacrílico de cadena corta que tiene una masa molar (M_w) de 1000 a 10 000 g/mol, especialmente de 1000 a 8000 g/mol. También son adecuados los policarboxilatos copoliméricos, especialmente aquellos de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico y/o ácido fumárico.

También es posible usar copolímeros de al menos un monómero del grupo que consiste en ácidos mono- o dicarboxílicos C_3 - C_{10} monoetilénicamente insaturados o anhídridos de los mismos, tales como ácido maleico, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico con al menos un monómero modificado hidrófila o hidrófobamente, como se enumera a continuación.

Los monómeros hidrofóbicos adecuados son, por ejemplo, isobuteno, diisobuteno, buteno, penteno, hexeno y estireno, olefinas que tienen 10 o más átomos de carbono o mezclas de las mismas, por ejemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno, alfa-olefina C_{22} , una mezcla de alfaolefinas C_{20} - C_{24} y poliisobuteno que tiene un promedio de 12 a 100 átomos de carbono.

Los monómeros hidrófilos adecuados son monómeros con grupos sulfonato o fosfonato y monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos óxido de alquileo. Los ejemplos incluyen: alcohol alílico, isoprenol, metoxipoli(etilenglicol) (met)acrilato, metoxipoli(propilenglicol) (met)acrilato, metoxipoli(butilenglicol) (met)acrilato, metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) (met)acrilato, etoxipoli(etileno) (met)acrilato de glicol, (met)acrilato de etoxipoli(propilenglicol), (met)acrilato de etoxipoli(butilenglicol) y (met)acrilato de etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno). Los polialquilenglicoles contienen de 3 a 50, especialmente de 5 a 40 y en particular de 10 a 30 unidades de óxido de alquileo.

Los monómeros que contienen sulfo particularmente preferidos son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropano-sulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 3-acrilato de sulfopropilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida, y sales de los ácidos que se mencionan, tales como sales de sodio, potasio o amonio de los mismos.

Los monómeros particularmente preferidos que contienen grupos fosfonato son el ácido vinilfosfónico y sales del mismo.

Adicionalmente, también es posible usar adicionalmente polímeros anfóteros y catiónicos.

Los ejemplos de fosfonatos incluyen, pero no se limitan a: ácido 2-fosfinobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, $CH_2C(OH)[PO(OH)_2]_2$; aminotri(ácido metilenofosfónico), $N[CH_2PO(OH)_2]_3$; aminotri(metilenofosfonato), sal de sodio (ATMP), $N[CH_2PO(ONa)_2]_3$; 2-hidroxi(etiliminobis(ácido metilenofosfónico), $HOCH_2CH_2N[CH_2PO(OH)_2]_2$; dietilentriaminopenta(ácido metilenofosfónico), $(HO)_2POCH_2N[CH_2CH_2N[CH_2PO(OH)_2]_2]_2$; dietilentriaminopenta(metilenofosfonato), sal de sodio (DTPMP), $C_9H_{(28-x)}N_3Na_xO_{15}P_5$ ($x=7$);

hexametildiamina(tetrametilenfosfonato), sal de potasio, $C_{10}H_{(28-x)}N_2K_xO_{12}P_4$ ($x=6$); bis(hexametileno)triamina(ácido pentametilenfosfónico), $(HO_2)POCH_2N[(CH_2)_2N[CH_2PO(OH)_2]_2]_2$; y ácido fosforoso, H_3PO_3 . Los fosfonatos preferidos son PBTC, HEDP, ATMP y DTPMP. Se prefiere un fosfonato neutralizado o alcalino, o una combinación de fosfonato con una fuente alcalina antes de añadirse a la mezcla de modo que se genere poco o ningún calor o gas por una reacción de neutralización cuando se añade el fosfonato. En una modalidad, sin embargo, la composición se encuentra libre de fosfato.

Agua

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la invención pueden comprender agua en cantidades que varían dependiendo de las técnicas para procesar la composición.

El agua proporciona un medio que disuelve, suspende, o porta los otros componentes de la composición. El agua también puede funcionar para administrar y humedecer la composición de la invención sobre un objetivo.

En algunas modalidades, el agua constituye una gran porción de las composiciones de detergentes de la invención y puede ser el equilibrio de la composición de detergente aparte de la fuente de alcalinidad, el copolímero (A), y los ingredientes adicionales. La concentración y el tipo de agua dependerán de la naturaleza de la composición como un todo, la acumulación ambiental, y el método de aplicación que incluye la concentración de la composición, la forma de la composición, y el método de administración que se pretende, entre otros factores. Destacadamente, el portador se debe elegir y usar a una concentración que no inhiba la eficacia de los componentes funcionales en la composición de la invención para el uso que se pretende, por ejemplo, blanquear, desinfectar, y limpiar.

En determinadas modalidades, la presente composición incluye de 1 a 90 % en peso de agua, de 10 a 80 % en peso de agua, de 20 a 60 % en peso de agua, o de 30 a 40 % en peso de agua. Se debe entender que todos los valores e intervalos entre estos valores e intervalos se encuentran abarcados por la presente invención.

Cuando se prepara una composición de detergente sólida, el agua se puede encontrar presente en intervalos de entre 15 % y 50 % en peso, particularmente entre 20 % y 45 % en peso, y más particularmente entre 22 % y 40 % en peso.

Materiales funcionales adicionales

Los componentes de la composición de detergente de acuerdo con la presente invención se pueden combinar con varios componentes funcionales adicionales. En algunas modalidades, la fuente de hidróxido de metal alcalino y el copolímero (A) y el agua constituyen una gran cantidad, o incluso sustancialmente todo el peso total de la composición de detergente, por ejemplo, en modalidades que tienen pocos o ningún material funcional adicional dispuesto en ella. En estas modalidades, los intervalos de concentración de componentes que se proporciona anteriormente para la composición de detergente son representativos de los intervalos de aquellos mismos componentes en la composición de detergente.

Para el propósito de esta solicitud, el término "materiales funcionales" incluye un material que, cuando se dispersa o se disuelve en una solución de uso y/o concentrado, tal como una solución acuosa, proporciona una propiedad beneficiosa en un uso particular. Algunos ejemplos particulares de materiales funcionales se analizan en más detalle más abajo, aunque los materiales particulares que se analizan se dan solo a modo de ejemplo, y se puede usar una amplia variedad de otros materiales funcionales. Por ejemplo, muchos de los materiales funcionales que se analizan más abajo se refieren a materiales que se usan en aplicaciones de limpieza y/o desmanchado.

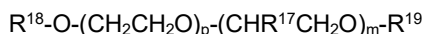
Tensioactivos

Las composiciones de detergente de acuerdo con la presente invención pueden incluir al menos un agente de limpieza que comprende un tensioactivo o un sistema tensioactivo. Se puede usar una variedad de tensioactivos en composiciones de detergentes de la invención, que incluyen, pero no se limitan a: tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y zwitteriónicos. En un aspecto preferido, los tensioactivos no iónicos se incluyen en las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención. Los tensioactivos son un componente opcional de las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención y se pueden excluir del concentrado. Los tensioactivos ilustrativos que se pueden usar se encuentran disponibles comercialmente en un número de fuentes. Para una discusión de tensioactivos, ver Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, tercera edición, volumen 8, páginas 900-912. Cuando la composición de detergente incluye un agente de limpieza, el agente de limpieza se proporciona en una cantidad efectiva para proporcionar el nivel de limpieza deseado. La composición de detergente, cuando se proporciona como un concentrado, puede incluir el agente de limpieza en un intervalo de 0,05 % a 20 % en peso, de 0,5 % a 15 % en peso, de 1 % a 15 % en peso, de 1,5 % a 10 % en peso, y de 2 % a 8 % en peso. Los intervalos ilustrativos adicionales de tensioactivo en un concentrado incluyen de 0,5 % a 8 % en peso, y de 1 % a 5 % en peso.

Los ejemplos de tensioactivos aniónicos útiles en las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a; carboxilatos tales como alquilcarboxilatos y polialcoxycarboxilatos, carboxilatos de etoxilato de alcohol, carboxilatos de etoxilato de nonilfenol; sulfonatos tales como alquilsulfonatos, alquilbencenosulfonatos, alquilarilsulfonatos, ésteres de ácidos grasos sulfonados; sulfatos tales como alcoholes sulfatados, etoxilatos de alcohol sulfatado, alquilfenoles sulfatados, alquilsulfatos, sulfosuccinatos y sulfatos de alquiléter. Los tensioactivos aniónicos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a: alquilarilsulfonato de sodio, alfa-olefinsulfonato, y sulfatos de alcohol graso.

Los ejemplos de tensioactivos no iónicos útiles en las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente descripción incluyen, pero no se limitan a, aquellos que tienen un polímero de óxido de polialquilenos como una porción de la molécula de tensioactivo. Tales tensioactivos no iónicos incluyen, pero no se limitan a: éteres de polietilenglicol de alcoholes grasos cubiertos con cloro, bencilo, metilo, etilo, propilo, butilo y otros similares; no iónicos libres de óxido de polialquilenos tal como los poliglucósidos de alquilo; ésteres de sorbitán y sacarosa y sus etoxilatos; aminas alcoxiladas tales como etilendiamina alcoxilada; alcoxilatos de alcoholes tales como propoxilatos de etoxilato de alcohol, propoxilatos de alcohol, propoxilatos de etoxilato de propoxilato de alcohol, butoxilatos de etoxilato de alcohol; etoxilato de nonilfenil, éter de polioxietilenglicol; ésteres de ácido carboxílico tales como ésteres de glicerol, ésteres de polioxietileno, ésteres etoxilados y glicólicos de ácidos grasos; amidas carboxílicas tales como condensados de dietanolamina, condensados de monoalcanolamina, amidas de ácido graso de polioxietileno; y copolímeros en bloque de óxido de polialquilenos. Un ejemplo de un copolímero en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno disponible comercialmente incluye, pero no se limita a, PLURONIC®, disponible en BASF Corporation, Florham Park, NJ. Un ejemplo de un tensioactivo de silicona disponible comercialmente incluye, pero no se limita a, ABILLO B8852, disponible en Goldschmidt Chemical Corporation, Hopewell, Va.

Otros ejemplos de tensioactivos no iónicos adecuados para su uso con composiciones de detergentes de acuerdo con la invención son tensioactivos de la fórmula general



en la que R^{18} es un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, R^{17} y R^{19} son cada uno independientemente hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1-10 átomos de carbono o H, donde R^{17} es preferentemente metilo, p y m son cada uno independientemente de 0 a 300. Preferentemente, $p=1-100$ y $m=0-30$. Los tensioactivos pueden ser ya sea copolímeros aleatorios o copolímeros de bloques, preferentemente copolímeros en bloque.

Los ejemplos de tensioactivos catiónicos que se pueden usar en las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a: aminas tales como monoaminas primarias, secundarias y terciarias con cadenas de alquilo o alquilenilo C_{18} , alquilaminas etoxiladas, alcoxilatos de etilendiamina, imidazoles tales como una 1-(2-hidroxietil)-2-imidazolina, una 2-alkil-1-(2-hidroxietil)-2-imidazolina; y sales de amonio cuaternario, como por ejemplo, tensioactivos de cloruro de alquilamonio cuaternario tales como cloruro de n-alkil($C_{12}-C_{18}$)dimetilbencil amonio, monohidrato de cloruro de n-tetradecildimetilbencilamonio, y un cloruro de amonio cuaternario sustituido con naftileno tal como cloruro de dimetil-1-naftilmetilamonio. El tensioactivo catiónico se puede usar para proporcionar propiedades desinfectantes.

Los ejemplos de tensioactivos zwitteriónicos que se pueden usar en las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a: betaínas, imidazolininas y propionatos.

Si las composiciones de detergentes se pretenden usar en una máquina de lavado de platos o lavado de vajilla automática, los tensioactivos seleccionados, si se usa cualquier tensioactivo, pueden ser aquellos que proporcionen un nivel aceptable de espuma cuando se usan dentro de una máquina de lavado de platos o lavado de vajilla. Las composiciones de detergentes para su uso en máquinas de platos o lavado de vajilla automáticas generalmente se consideran composiciones poco espumantes. Los tensioactivos poco espumantes que proporcionan el nivel deseado de actividad detergente son ventajosos en un ambiente tal como una máquina de lavado de platos donde la presencia de grandes cantidades de espuma puede ser problemática. Además de seleccionar tensioactivos poco espumantes, también se pueden utilizar agentes antiespumantes para reducir la generación de espuma. Por consiguiente, se pueden usar tensioactivos que se consideran tensioactivos poco espumantes. Además, se pueden usar otros tensioactivos junto con un agente antiespumante para controlar el nivel de espuma.

Coadyuvante opcional

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención pueden incluir uno o más agentes coadyuvantes, también llamados agentes quelantes o secuestrantes (por ejemplo, agentes coadyuvantes o acomplejantes), que incluyen, pero no se limitan a: un fosfonato, un ácido aminocarboxílico, o un poliacrilato. En general, un agente quelante es una molécula capaz de coordinar (es decir, unir) los iones metálicos que se encuentran comúnmente en el agua natural para prevenir que los iones metálicos interfieran con la acción de los otros ingredientes detergentes de una composición de limpieza. Los niveles preferidos de adición para coadyuvantes que también pueden ser agentes quelantes o secuestrantes se encuentran entre 0,1 % y 70 % en peso, entre 1 % y

60 % en peso, o entre 1,5 % y 50 % en peso. Si el detergente se proporciona como un concentrado, el concentrado puede incluir entre aproximadamente 1 % y aproximadamente 60 % en peso, entre aproximadamente 3 % y aproximadamente 50 % en peso, y entre aproximadamente 6 % y aproximadamente 45 % en peso de los coadyuvantes. Los intervalos adicionales de los coadyuvantes incluyen entre aproximadamente 3 % y aproximadamente 20 % en peso, entre aproximadamente 6 % y aproximadamente 15 % en peso, entre aproximadamente 25 % y aproximadamente 50 % en peso, y entre aproximadamente 35 % y aproximadamente 45 % en peso.

Los ejemplos de fosfonatos incluyen, pero no se limitan a: ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$; aminotri(ácido metilfosfónico), $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_3$; aminotri(metilfosfonato), sal de sodio (ATMP), $\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{ONa})_2]_3$; 2-hidroxietiliminobis(ácido metilfosfónico), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2$; dietilentriaminapenta(ácido metilfosfónico), $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$; dietilentriaminapenta(metilfosfonato), sal de sodio (DTPMP), $\text{C}_9\text{H}_{(28-x)}\text{N}_3\text{Na}_x\text{O}_{15}\text{P}_5$ ($x=7$); hexametilendiamina (tetrametilfosfonato), sal de potasio, $\text{C}_{10}\text{H}_{(28-x)}\text{N}_2\text{K}_x\text{O}_{12}\text{P}_4$ ($x=6$); bis(hexametilen)tri(ácido pentametilenfosfónico), $(\text{HO})_2\text{POCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2]_2$; y ácido fosforoso, H_3PO_3 . Los fosfonatos preferidos son PBTC, HEDP, ATMP y DTPMP. Se prefiere un fosfonato neutralizado o alcalino, o una combinación de fosfonato con una fuente alcalina antes de añadirse a la mezcla, de modo que se genere poco o ningún calor o gas por una reacción de neutralización cuando se añade el fosfonato. En otra modalidad, sin embargo, la composición de acuerdo con la presente invención se encuentra libre de fosfonato.

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención pueden contener un coadyuvante no basado en fosfato. Aunque varios componentes pueden incluir trazas de fósforo, también son adecuados carboxilatos tales como citrato, tartrato o gluconato. Los materiales útiles de ácido aminocarboxílico que contienen poco o ningún NTA incluyen, pero no se limitan a: ácido N-hidroxietilaminodiacético, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido hidroxietilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido N-hidroxietil-etilendiaminotriacético (HEDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido hidroxietil-etilendiaminotriacético y ácido metilglicinodiacético (MGDA), ácido glutámico-ácido diacético (GLDA), ácido iminodisuccínico (IDA), ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiaminodisuccínico (EDDS), ácido aspártico-ácido diacético, y sales de los mismos. Los agentes coadyuvantes particularmente preferidos son MGDA y GLDA y sales de los mismos y/u otros ácidos similares que tienen un grupo amino con un sustituyente de ácido carboxílico.

En un aspecto, los agentes coadyuvantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietil-etilendiaminotriacético y ácido metilglicinodiacético, ácido glutámico-ácido diacético, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiaminodisuccínico, ácido aspártico-ácido diacético y sales de los mismos. Los agentes coadyuvantes particularmente preferidos son el ácido metilglicinodiacético y sales de los mismos.

Los polímeros acondicionadores de agua se pueden usar como coadyuvantes que no contienen fosfato o fósforo. Los polímeros acondicionadores de agua ilustrativos incluyen, pero no se limitan a: policarboxilatos. Los policarboxilatos ilustrativos que se pueden usar como coadyuvantes y/o polímeros acondicionadores de agua incluyen, pero no se limitan a: aquellos que tienen grupos carboxilato ($-\text{CO}_2^-$) laterales tales como ácido poliacrílico, ácido maleico, copolímero maleico/olefínico, copolímero o terpolímero sulfonado, copolímero acrílico/maleico, ácido polimetacrílico, copolímeros de ácido acrílico-ácido metacrílico, poliácridamida hidrolizada, polimetacrilamida hidrolizada, copolímeros de poliamida-metacrilamida hidrolizados, poliácridonitrilo hidrolizado, polimetacrilonitrilo hidrolizado, y copolímeros de acrilonitrilo-metacrilonitrilo hidrolizados. Para un análisis adicional sobre los agentes quelantes/secuestrantes, ver Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Tercera Edición, volumen 5, páginas 339-366 y volumen 23, páginas 319-320. Estos materiales también se pueden usar a niveles subestequiométricos para funcionar como modificadores de cristal.

Los polímeros también pueden incluir sustancias solubles en agua o insolubles en agua, cuya tarea principal consiste en la unión de iones de calcio y magnesio. Estos pueden ser ácidos carboxílicos de bajo peso molecular y sales de los mismos, tales como citratos de metales alcalinos, especialmente citrato de trisodio anhidro o citrato de trisodio dihidrato, succinatos de metales alcalinos, malonatos de metales alcalinos, sulfonatos de ácidos grasos, oxidisuccinato, disuccinatos de alquilo o alqueno, ácidos glucónicos, oxadiacetatos, carboximetiloxisuccinatos, tartrato monosuccinato, tartrato disuccinato, tartrato monoacetato, tartrato diacetato y ácido α -hidroxipropiónico.

Agentes endurecedores

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención pueden incluir un agente endurecedor además de, o en la forma de, el coadyuvante. Un agente endurecedor es un compuesto o sistema de compuestos, orgánicos o inorgánicos, que contribuye significativamente a la solidificación uniforme de la composición. Preferentemente, los agentes endurecedores son compatibles con el agente de limpieza y otros ingredientes activos de la composición y son capaces de proporcionar una cantidad efectiva de dureza y/o solubilidad acuosa a la composición procesada. Los agentes endurecedores también deben ser capaces de formar una matriz homogénea con el agente de limpieza y otros ingredientes cuando se mezclan y solidifican para proporcionar una disolución uniforme del agente de limpieza a partir de la composición de detergente sólida durante su uso.

La cantidad de agente endurecedor que se incluye en la composición de detergente de acuerdo con la presente invención variará de acuerdo con factores que incluyen, pero no se limitan a: tipo de composición de detergente que se prepara, los ingredientes de la composición de detergente, el uso que pretende la composición, la cantidad de solución de dispensación que se aplica a la composición de detergente sólida a lo largo del tiempo durante su uso, la temperatura de la solución de dispensación, la dureza de la solución de dispensación, el tamaño físico de la composición de detergente sólida de acuerdo a la presente invención, la concentración de los otros ingredientes, y la concentración del agente de limpieza en la composición. Se prefiere que la cantidad de agente endurecedor que se incluye en una composición de detergente sólida de acuerdo con la presente invención sea efectiva para combinarse con el agente de limpieza y otros ingredientes de la composición para formar una mezcla homogénea bajo condiciones de mezclado continuo y una temperatura igual o más abajo de la temperatura de fusión del agente endurecedor.

También se prefiere que el agente endurecedor forme una matriz con el agente de limpieza y otros ingredientes que se endurecerán hasta una forma sólida bajo temperaturas ambiente de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 50 °C, particularmente de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 45 °C, después cesa el mezclado y la mezcla se dispensa desde el sistema de mezclado, dentro de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 3 horas, particularmente de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 2 horas, y particularmente de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 1 hora. Se puede aplicar una cantidad mínima de calor desde una fuente externa a la mezcla para facilitar el procesamiento de la mezcla. Se prefiere que la cantidad de agente endurecedor que se incluye en la composición de detergente sólida sea efectiva para proporcionar una dureza deseada y una tasa deseada de solubilidad controlada de la composición procesada cuando se coloca en un medio acuoso para alcanzar una tasa deseada de dispensación del agente de limpieza desde la composición solidificada durante su uso.

El agente endurecedor puede ser un agente endurecedor orgánico o inorgánico. Un agente endurecedor orgánico preferido es un compuesto de polietilenglicol (PEG). La tasa de solidificación de las composiciones de detergentes sólida que comprenden un agente endurecedor de polietilenglicol variará, al menos en parte, de acuerdo con la cantidad y el peso molecular del polietilenglicol que se añade a la composición. Los ejemplos de polietilenglicoles adecuados incluyen, pero no se limitan a: polietilenglicoles sólidos de la fórmula general $H(OCH_2CH_2)_nOH$, donde n es mayor de 15, particularmente de aproximadamente 30 a aproximadamente 1700. Típicamente, el polietilenglicol es un sólido en la forma de polvo o copos que fluyen libremente, que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000 a aproximadamente 100 000, que tiene particularmente un peso molecular de al menos aproximadamente 1450 a aproximadamente 20 000, más particularmente entre aproximadamente 1450 a aproximadamente 8000. El polietilenglicol se encuentra presente en una concentración de aproximadamente 1 % a 75 % en peso y particularmente de aproximadamente 3 % a aproximadamente 15 % en peso. Los compuestos de polietilenglicol adecuados incluyen, pero no se limitan a PEG 4000, PEG 1450, y PEG 8000 entre otros, siendo PEG 4000 y PEG 8000 los más preferidos. Un ejemplo de polietilenglicol sólido disponible comercialmente incluye, pero no se limita a: CARBOWAX, disponible en Union Carbide Corporation, Houston, Tex.

Los agentes endurecedores inorgánicos preferidos son sales inorgánicas hidratables, que incluyen, pero no se limitan a: sulfatos y bicarbonatos. Los agentes endurecedores inorgánicos se encuentran presentes en concentraciones de hasta aproximadamente el 50 % en peso, particularmente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 25 % en peso, y más particularmente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 15 % en peso.

Las partículas de urea también se pueden emplear como endurecedores en composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención. La tasa de solidificación de las composiciones variará, al menos en parte, por factores que incluyen, pero no se limitan a: la cantidad, el tamaño de partícula, y la forma de la urea que se añade a la composición. Por ejemplo, una forma particulada de urea se puede combinar con un agente de limpieza y otros ingredientes, y preferentemente una cantidad menor pero efectiva de agua. La cantidad y el tamaño de partícula de la urea son efectivos para combinar con el agente de limpieza y otros ingredientes para formar una mezcla homogénea sin la aplicación de calor desde una fuente externa para fusionar la urea y otros ingredientes a un estado líquido. Se prefiere que la cantidad de urea que se incluye en la composición de detergente sólida sea efectiva para proporcionar una dureza deseada y una tasa de solubilidad deseada de la composición cuando se coloca en un medio acuoso para alcanzar una tasa deseada de dispensación del agente de limpieza de la composición solidificada durante su uso. En algunas modalidades, la composición incluye entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 90 % en peso de urea, particularmente entre aproximadamente 8 % y aproximadamente 40 % en peso de urea, y más particularmente entre aproximadamente 10 % y aproximadamente 30 % en peso de urea.

La urea se puede encontrar en la forma de lechos de perlas o polvo. El lecho de urea se encuentra generalmente disponible en fuentes comerciales como una mezcla de tamaños de partículas que varían de malla 8-15 U.S., como por ejemplo, de Arcadian Sohio Company, Nitrogen Chemicals Division. Una forma de lecho de urea se muele preferentemente para reducir el tamaño de partícula de malla 50 U.S. a malla 125 U.S., particularmente de malla 75-100 U.S., preferentemente mediante el uso de un molino húmedo tal como una extrusora de tornillo simple o doble, un mezclador Teledyne, y un emulsionante Ross.

Agentes blanqueadores

Los ejemplos de agentes blanqueadores adecuados para su uso en las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención para aclarar o blanquear un sustrato incluyen compuestos blanqueadores capaces de liberar una especie halógena activa, tal como Cl_2 , Br_2 , $-\text{OCl}^-$ y/o $-\text{OBr}^-$, bajo condiciones que se encuentran típicamente durante el proceso de limpieza. Los agentes blanqueadores adecuados para su uso en las composiciones de detergentes incluyen, pero no se limitan a: compuestos que contienen cloro, tales como cloros, hipocloritos o cloraminas. Se pueden usar igualmente blanqueadores de cloro y la combinación de blanqueadores de cloro con blanqueadores peroxídicos. Los blanqueadores de cloro conocidos son, por ejemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, N-clorosulfamida, cloramina T, dicloramina T, cloramina B, N,N'-diclorobenzoilurea, dicloro-p-toluenosulfonamida o tricloroetilamina. Los blanqueadores de cloro preferidos son hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, hipoclorito de potasio, hipoclorito de magnesio, dicloroisocianurato de potasio o dicloroisocianurato de sodio.

Los compuestos liberadores de halógeno ilustrativos incluyen, pero no se limitan a: los dicloroisocianuratos de metales alcalinos, fosfato de trisodio clorado, los hipocloritos de metales alcalinos, monoclорamina, y dicloroamina. Las fuentes de cloro encapsuladas también se pueden usar para potenciar la estabilidad de la fuente de cloro en la composición (ver, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos núms. 4,618,914 y 4,830,773).

Un agente blanqueador también puede ser un peroxígeno o fuente de oxígeno activo tal como peróxido de hidrógeno, perboratos, persulfato, peroxihidrato de carbonato de sodio, permonosulfato de potasio, y monoperborato de sodio y tetrahidrato, con y sin activadores tales como tetraacetiletilendiamina. Los blanqueadores de oxígeno típicos también son perácidos orgánicos, por ejemplo, ácido perbenzoico, ácido peroxi-alfa-naftoico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ftalimidoperoxycaproico, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico o ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico. Además, los siguientes blanqueadores de oxígeno también pueden encontrar uso en la formulación del detergente: los peroxiácidos catiónicos que se describen en las solicitudes de patentes, patente de los Estados Unidos núm. 5,422,028, patente de los Estados Unidos núm. 5,294,362 y patente de los Estados Unidos núm. 5,292,447, y peroxiácidos de sulfonilo que se describen en la solicitud de patente, patente de los Estados Unidos núm. 5,039,447.

Es posible adicionalmente, añadir pequeñas cantidades de estabilizadores de blanqueo, por ejemplo, fosfonatos, boratos, metaboratos, metasilicatos o sales de magnesio. Los activadores de blanqueo son compuestos que, bajo condiciones de perhidrólisis, dan lugar a ácidos peroxocarboxílicos alifáticos que tienen preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, especialmente de 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico sustituido. Los compuestos adecuados son aquellos que comprenden uno o más grupos N- u O-acilo y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos, por ejemplo sustancias de la clase de los anhídridos, ésteres, imidas, imidazoles acilados u oximas. Los ejemplos son tetraacetiletilendiamina (TAED), tetraacetilmetilendiamina (TAMD), tetraacetilglicolurilo (TAGU), tetraacetilhexilendiamina (TAHD), N-acilimidas, por ejemplo, N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, por ejemplo, n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonatos (n- o iso-NOBS), pentaacetilglucosa (PAG), 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT) o anhídrido isatoico (ISA). Son igualmente adecuados como activadores del blanqueo los cuaternarios de nitrilo, por ejemplo sales de N-metil-morfolinioacetónitrilo (sales MMA) o sales de trimetilamonioacetónitrilo (sales TMAQ).

Los activadores de blanqueo preferentemente adecuados son aquellos del grupo que consiste en alquilendiaminas poliaciladas, con mayor preferencia TAED, N-acilimidas, con mayor preferencia NOSI, fenolsulfonatos acilados, con mayor preferencia n- o iso-NOBS, MMA y TMAQ.

Los activadores de blanqueo se usan en cantidades de generalmente 0,1 a 10 % en peso, preferentemente de 1 a 9 % en peso, con mayor preferencia de 1,5 a 8 % en peso, en base a la formulación de detergente total.

Además de los activadores de blanqueo convencionales, también se pueden encontrar presentes los llamados catalizadores de blanqueo. Estas sustancias son sales de metales de transición potenciadoras del blanqueo o complejos de metales de transición, por ejemplo complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o complejos molibdeno-saleno o complejos de carbonilo. Los catalizadores de blanqueo que se pueden usar también son complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos trípodas que contienen nitrógeno, y complejos de cobalto, hierro, cobre y rutenio-amina.

Cuando el concentrado incluye un agente blanqueador, se puede incluir en una cantidad de entre aproximadamente 0,1 % y aproximadamente 60 % en peso, entre aproximadamente 1 % y aproximadamente 20 % en peso, entre aproximadamente 3 % y aproximadamente 8 % en peso, y entre aproximadamente 3 % y aproximadamente 6 % en peso.

Agentes de relleno

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención pueden incluir opcionalmente una cantidad efectiva de relleno de detergente, que no funciona como un agente de limpieza per se, sino que coopera con el agente de limpieza para potenciar la capacidad de limpieza total de la composición. Los ejemplos de relleno de

detergentes adecuados para su uso en las presentes composiciones incluyen, pero no se limitan a: sulfato de sodio y cloruro de sodio. Cuando el concentrado incluye un relleno de detergente, se puede incluir en una cantidad de hasta aproximadamente 50 % en peso, entre aproximadamente 1 % y aproximadamente 30 % en peso, o entre aproximadamente 1,5 % y aproximadamente 25 % en peso.

Agentes antiespumantes

Se puede incluir un agente antiespumante para reducir la estabilidad de la espuma en las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención. Los ejemplos de agentes antiespumantes incluyen, pero no se limitan a: copolímeros de bloque de óxido de etileno/propileno, tales como aquellos disponibles bajo el nombre Pluronic N-3; compuestos de silicona tales como sílice dispersada en polidimetilsiloxano, polidimetilsiloxano y polidimetilsiloxano funcionalizado, tales como aquellos disponibles bajo el nombre Abil B9952; amidas grasas, ceras de hidrocarburos, ácidos grasos, ésteres grasos, alcoholes grasos, jabones de ácidos grasos, etoxilatos, aceites minerales, ésteres de polietilenglicol, y ésteres de alquilfosfato tales como fosfato de monoestearilo. Se puede encontrar un análisis de agentes antiespumantes, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos núm. 3,048,548 de Martin y otros, en la patente de los Estados Unidos núm. 3,334,147 de Brunelle y otros., y en la patente de los Estados Unidos núm. 3,442,242 de Rue y otros. Cuando el concentrado incluye un agente antiespumante, el agente antiespumante se puede proporcionar en una cantidad de entre aproximadamente 0,0001 % y aproximadamente 10 % en peso, entre aproximadamente 0,001 % y aproximadamente 5 % en peso o entre aproximadamente 0,01 % y aproximadamente 1,0 % en peso.

Agentes anti-redeposición

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención puede incluir un agente antirredeposición para facilitar la suspensión sostenida de residuos en una solución de limpieza y prevenir que los residuos que se eliminan se vuelvan a depositar sobre el sustrato que se limpia. Los ejemplos de agentes anti-redeposición adecuados incluyen, pero no se limitan a: poliacrilatos, copolímeros de anhídrido maleico estireno, derivados celulósicos tales como hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y carboximetilcelulosa. Cuando el concentrado incluye un agente anti-redeposición, el agente anti-redeposición se puede incluir en una cantidad de entre aproximadamente 0,5 % y aproximadamente 10 % en peso y entre aproximadamente 1 % y aproximadamente 5 % en peso.

Agentes estabilizantes

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención pueden incluir uno o más agentes estabilizantes. Los ejemplos de agentes estabilizantes adecuados incluyen, pero no se limitan a: borato, iones calcio/magnesio, propilenglicol, y mezclas de los mismos. El concentrado no necesita incluir un agente estabilizante, pero cuando el concentrado incluye un agente estabilizante, se puede incluir en una cantidad que proporcione el nivel deseado de estabilidad del concentrado. Los intervalos ilustrativos del agente estabilizante incluyen hasta aproximadamente 20 % en peso, entre aproximadamente 0,5 % y aproximadamente 15 % en peso, y entre aproximadamente 2 % y aproximadamente 10 % en peso.

Dispersantes

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención pueden incluir uno o más dispersantes. Los ejemplos de dispersantes adecuados que se pueden usar en la composición de detergente incluyen, pero no se limitan a: copolímeros de ácido maleico/olefina, ácido poliacrílico y mezclas de los mismos. El concentrado no necesita incluir un dispersante, pero cuando se incluye un dispersante, se puede incluir en una cantidad que proporcione las propiedades dispersantes deseadas. Los intervalos ilustrativos del dispersante en el concentrado pueden ser de hasta aproximadamente 20 % en peso, entre aproximadamente 0,5 % y aproximadamente 15 % en peso, y entre aproximadamente 2 % y aproximadamente 9 % en peso.

Enzimas

Las enzimas que se pueden incluir en las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención incluyen aquellas enzimas que ayudan en la eliminación de manchas de almidón y/o proteínas. Los tipos de enzimas ilustrativos incluyen, pero no se limitan a: proteasas, alfa-amilasas, y mezclas de las mismas. Las proteasas ilustrativas que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a: aquellas derivadas de *Bacillus licheniformis*, *Bacillus lenus*, *Bacillus alcalophilus*, y *Bacillus amyloliquefaciens*. Las alfa-amilasas ilustrativas incluyen *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens* y *Bacillus licheniformis*. El concentrado no necesita incluir una enzima, pero cuando el concentrado incluye una enzima, se puede incluir en una cantidad que proporcione la actividad enzimática deseada cuando la composición de detergente se proporciona como una composición de uso. Los intervalos ilustrativos de la enzima en el concentrado incluyen hasta aproximadamente 15 % en peso, entre aproximadamente 0,5 % y aproximadamente 10 % en peso, y entre aproximadamente 1 % y aproximadamente 5 % en peso.

Inhibidores de corrosión de vidrio y metales

La composición de detergente de acuerdo con la presente invención puede incluir un inhibidor de corrosión de metales en una cantidad de hasta aproximadamente 50 % en peso, entre aproximadamente 1 % y aproximadamente 40 % en peso, o entre aproximadamente 3 % y aproximadamente 30 % en peso.

- 5 El inhibidor de corrosión que se incluye en la composición de detergente de acuerdo con la presente invención en una cantidad suficiente para proporcionar una solución de uso que exhiba una tasa de corrosión y/o grabado del vidrio que sea menor de la tasa de corrosión y/o grabado del vidrio para una solución de uso idéntica, excepto por la ausencia del inhibidor de corrosión. Se espera que la solución de uso incluirá al menos aproximadamente 6 partes por millón (ppm) del inhibidor de corrosión para proporcionar propiedades de inhibición de corrosión deseadas. Se espera que se puedan usar cantidades más grandes de inhibidor de corrosión en la solución de uso sin efectos nocivos. Se espera que en determinado punto, se pierda el efecto aditivo del aumento de la corrosión y/o la resistencia al grabado con el aumento de la concentración del inhibidor de la corrosión, y el inhibidor de la corrosión adicional simplemente aumentará el costo de usar la composición de detergente. La solución de uso puede incluir entre aproximadamente 6 ppm y aproximadamente 300 ppm del inhibidor de corrosión, y entre aproximadamente 20 ppm y aproximadamente 200 ppm del inhibidor de corrosión. Los ejemplos de inhibidores de corrosión adecuados incluyen, pero no se limitan a: una combinación de una fuente de iones de aluminio y una fuente de iones de zinc, así como también un silicato de metal alcalino o hidrato del mismo.

- 20 El término inhibidor de corrosión se puede referir a la combinación de una fuente de iones de aluminio y una fuente de iones de zinc. La fuente de iones de aluminio y la fuente de iones de zinc proporcionan iones de aluminio e iones de zinc, respectivamente, cuando la composición de detergente se proporciona en la forma de una solución de uso. La cantidad del inhibidor de corrosión se calcula en base a la cantidad combinada de la fuente de iones de aluminio y la fuente de iones de zinc. Cualquier producto que proporcione un ion de aluminio en una solución de uso se puede denominar como una fuente de iones de aluminio, y cualquier producto que proporcione un ion de zinc cuando se proporciona en una solución de uso se puede denominar como una fuente de iones de zinc. No es necesario que la fuente de iones de aluminio y/o la fuente de iones de zinc reaccionen para formar el ion de aluminio y/o el ion de zinc. Los iones de aluminio se pueden considerar una fuente de iones de aluminio, y los iones de zinc se pueden considerar una fuente de iones de zinc. La fuente de iones de aluminio y la fuente de iones de zinc se pueden proporcionar como sales orgánicas, sales inorgánicas, y mezclas de las mismas. Las fuentes ilustrativas de iones de aluminio incluyen, pero no se limitan a: sales de aluminio tales como aluminato de sodio, bromuro de aluminio, clorato de aluminio, cloruro de aluminio, yoduro de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, acetato de aluminio, formato de aluminio, tartrato de aluminio, lactato de aluminio, oleato de aluminio, bromato de aluminio, borato de aluminio, sulfato de aluminio y potasio, sulfato de aluminio y zinc, y fosfato de aluminio. Las fuentes ilustrativas de iones de zinc incluyen, pero no se limitan a: sales de zinc tales como cloruro de zinc, sulfato de zinc, nitrato de zinc, yoduro de zinc, tiocianato de zinc, fluorosilicato de zinc, dicromato de zinc, clorato de zinc, zincato de sodio, gluconato de zinc, acetato de zinc, benzoato de zinc, citrato de zinc, lactato de zinc, formato de zinc, bromato de zinc, bromuro de zinc, fluoruro de zinc, fluorosilicato de zinc, y salicilato de zinc.

- 40 Se puede emplear una cantidad efectiva de un silicato o hidrato de metal alcalino del mismo en una composición de detergente de acuerdo con la presente invención para formar una composición de detergente estable que tenga capacidad de protección de metales. Los silicatos que se emplean en las composiciones de la invención son los aquellos que se han usado convencionalmente en formulaciones de detergente. Por ejemplo, los silicatos de metales alcalinos típicos son aquellos silicatos en polvo, en partículas o granulados que son anhidros o preferentemente que contienen agua de hidratación (aproximadamente 5 % a aproximadamente 25 % en peso, particularmente de aproximadamente 15 % a aproximadamente 20 % en peso de agua de hidratación). Tales silicatos son preferentemente silicatos de sodio y tienen una relación de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:5, respectivamente, y típicamente contienen agua disponible en una cantidad de aproximadamente 5 % a aproximadamente 25 % en peso. En general, los silicatos tienen una relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:3,75, particularmente de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1:3,75 y más particularmente de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1:2,5. Es más preferido un silicato con una relación de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de aproximadamente 1:2 y de aproximadamente 16 % a aproximadamente 22 % en peso de agua de hidratación. Por ejemplo, tales silicatos se encuentran disponibles en forma de polvo como GD Silicate y en forma granular como Britesil H-20, disponible en PQ Corporation, Valley Forge, Pa. Estas relaciones se pueden obtener con composiciones de silicato únicas o combinaciones de silicatos que, tras la combinación, resultan en la relación preferida. Se ha encontrado que los silicatos hidratados en relaciones preferidas, una relación de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1:2,5, proporcionan la protección a los metales óptima. Se prefieren los silicatos hidratados.

- 60 Los silicatos se pueden incluir en las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención para proporcionar protección a los metales, pero adicionalmente son conocidas por proporcionar alcalinidad y funcionan adicionalmente como agentes anti-redeposición. Los silicatos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a: silicato de sodio y silicato de potasio. La composición de detergente se puede proporcionar sin silicatos, pero cuando se incluyen silicatos, se pueden incluir en cantidades que proporcionen la protección a los metales deseada. El concentrado puede incluir silicatos en cantidades de al menos aproximadamente 1 % en peso, al menos aproximadamente 5 % en peso, al menos aproximadamente 10 % en peso, y al menos aproximadamente 15 % en peso. Además, con el fin de proporcionar espacio suficiente para otros componentes en el concentrado, el

componente de silicato se puede proporcionar a un nivel de menos de aproximadamente 35 % en peso, menos de aproximadamente 25 % en peso, menos de aproximadamente 20 % en peso, y menos de aproximadamente 15 % en peso.

- 5 Los inhibidores de corrosión adecuados que se usan pueden ser anticorrosivos de plata del grupo de los triazoles, los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles y las sales o complejos de metales de transición.

Fragancias y tintes

- 10 También se pueden incluir varios colorantes, odorantes, que incluyen perfumes, y otros agentes potenciadores de la estética en las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención. Los tintes adecuados que se pueden incluir para alterar la apariencia de la composición, incluyen, pero no se limitan a, Azul Directo 86, disponible en Mac Dye-Chem Industries, Ahmedabad, India; Azul Fastusol, disponible en Mobay Chemical Corporation, Pittsburgh, Pa.; Naranja Ácido 7, disponible en American Cyanamid Company, Wayne, N.J.; Violeta Básico 10 y Azul Sandolan/Azul Ácido 182, disponibles en Sandoz, Princeton, N.J.; Amarillo Ácido 23, disponible en Chemos GmbH, Regenstauf, Alemania; Amarillo Ácido 17, disponible en Sigma Chemical, St. Louis, Mo.; Verde savia y Amarillo Metanílico, disponible en Keystone Aniline and Chemical, Chicago, Il.; Azul Ácido 9, disponible en Emerald Hilton Davis, LLC, Cincinnati, Ohio; Rojo Rápido Hisol y Fluoresceína, disponible en Capitol Color and Chemical Company, Newark, N.J., y Verde Ácido 25, Ciba Specialty Chemicals Corporation, Greenboro, N.C.

Las fragancias o perfumes que se pueden incluir en las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a: terpenoides tales como citronelol, aldehídos tales como amil cinamaldehído, un jazmín tal como C1S-jazmín o jasmal, y vainillina.

- 25 **Espesantes**

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención pueden incluir un modificador de la reología o un espesante. El modificador de la reología puede proporcionar las siguientes funciones: aumentar la viscosidad de las composiciones; aumentar el tamaño de partícula de las soluciones de uso líquido cuando se dispensa a través de una boquilla de pulverización; proporcionar soluciones de uso con adherencia vertical a las superficies; proporcionar suspensión de partículas dentro de las soluciones de uso; o reducir la velocidad de evaporación de las soluciones de uso.

- 35 El modificador de la reología puede proporcionar una composición de uso que es seudoplástica, en otras palabras la composición o el material de uso cuando se deja sin alterar (en un modo de cizallamiento), conserva una alta viscosidad. Sin embargo, cuando se somete a cizallamiento, la viscosidad del material se reduce sustancialmente pero reversiblemente. Después de eliminar la acción de cizallamiento, la viscosidad regresa. Estas propiedades permiten la aplicación del material a través de un cabezal pulverizador. Cuando se pulveriza a través de una boquilla, el material se somete a cizallamiento al aproximarse a un tubo de alimentación en un cabezal pulverizador bajo la influencia de la presión y se somete a cizallamiento por la acción de una bomba en un pulverizador accionado por una bomba. En cualquier caso, la viscosidad puede caer hasta un punto de modo que se puedan aplicar cantidades sustanciales del material mediante el uso de los dispositivos de pulverización que se usan para aplicar el material a una superficie con residuos. Sin embargo, una vez que el material descansa sobre una superficie con residuos, los materiales pueden recuperar una alta viscosidad para asegurar que el material permanezca en su lugar en los residuos. Preferentemente, el material se puede aplicar a una superficie que resulta en un recubrimiento sustancial del material que proporciona los componentes de limpieza en una concentración suficiente como para resultar en la elevación y eliminación de los residuos endurecidos o quemados. Mientras se encuentran en contacto con el residuo en superficies verticales o inclinadas, los espesantes junto con los otros componentes del limpiador, minimizan el goteo, descolgamiento, la caída u otro movimiento del material bajo los efectos de la gravedad. El material se debe formular de modo que la viscosidad del material sea adecuada para mantener el contacto entre cantidades sustanciales de la película del material con el residuo por al menos un minuto, particularmente cinco minutos o más.

- 55 Los ejemplos de espesantes o modificadores de reología adecuados son los espesantes poliméricos que incluyen, pero que no se limitan a: polímeros o polímeros naturales o gomas derivadas de fuentes vegetales o animales. Tales materiales pueden ser polisacáridos tales como moléculas de polisacárido grandes que tienen una capacidad sustancial como espesante. Los espesantes o modificadores de reología también incluyen arcillas.

- 60 Se puede usar un espesante polimérico sustancialmente soluble para proporcionar un aumento de viscosidad o un aumento de conductividad a las composiciones de uso. Los ejemplos de espesantes poliméricos para las composiciones acuosas de la invención incluyen, pero no se limitan a: polímeros de vinilo carboxilados tales como ácidos poliacrílicos y sales de sodio de los mismos, celulosa etoxilada, espesantes de poliacrilamida, composiciones reticuladas de xantano, alginato de sodio y productos de algina, hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa y otros espesantes acuosos similares que tengan alguna proporción sustancial de solubilidad en agua. Los ejemplos de

espesantes adecuados disponibles comercialmente incluyen, pero no se limitan a Acusol, disponible en Rohm & Haas Company, Filadelfia, Pa.; y Carbopol, disponible en BF Goodrich, Charlotte, N.C.

Los ejemplos de espesantes poliméricos adecuados incluyen, pero no se limitan a: polisacáridos. Un ejemplo de un polisacárido adecuado disponible comercialmente incluye, pero no se limita a, Diutan, disponible en Kelco Division of Merck, San Diego, Calif. Los espesantes para su uso en las composiciones de detergentes incluyen adicionalmente espesantes de alcohol polivinílico, tales como, completamente hidrolizados (mayor de 98,5 moles de acetato reemplazado con la función -OH).

Un ejemplo de un polisacárido particularmente adecuado incluye, pero sin limitarse a, xantanos. Tales polímeros de xantano se prefieren debido a su alta solubilidad en agua, y gran poder espesante. El xantano es un polisacárido extracelular de xantomonas campestris. El xantano se prepara mediante la fermentación en base a azúcar de maíz u otros subproductos edulcorantes del maíz. El xantano comprende una cadena principal de poli beta-(1-4)-D-glucopiranosilo, similar a la que se encuentra en la celulosa. Las dispersiones acuosas de goma de xantano y sus derivados exhiben propiedades reológicas novedosas y notables. Las bajas concentraciones de la goma tienen viscosidades relativamente altas lo que permiten económicamente su uso. Las soluciones de goma de xantano exhiben una pseudoplasticidad alta, es decir, en un amplio intervalo de concentraciones, se produce una rápida fluidificación por cizalla que generalmente se entiende que es instantáneamente reversible. Los materiales sin cizallamiento tienen viscosidades que parecen ser independientes del pH e independientes de la temperatura en amplios intervalos. Los materiales de xantano preferidos incluyen materiales de xantano reticulados. Los polímeros de xantano se pueden reticular con una variedad de agentes reticulantes de reacción covalente conocidos que reaccionan con la funcionalidad hidroxilo de moléculas de polisacáridos grandes y se pueden reticular mediante el uso de iones metálicos divalentes, trivalentes o polivalentes. Tales geles de xantano reticulados se describen en la patente de los Estados Unidos núm. 4,782,901. Los agentes de reticulación adecuados para los materiales de goma xantana incluyen, pero no se limitan a: cationes metálicos tales como Al⁺³, Fe⁺³, Sb⁺³, Zr⁺⁴ y otros metales de transición. Los ejemplos de xantanos adecuados disponibles comercialmente incluyen, pero no se limitan a KELTROL®, KELZAN® AR, KELZAN® D35, KELZAN® S, KELZAN® XZ, disponibles en Kelco Division of Merck, San Diego, Calif. También se pueden usar agentes de reticulación orgánicos conocidos. Un xantano reticulado preferido es KELZAN™ AR, que proporciona una disolución de uso pseudoplástica que puede producir una neblina o aerosol con un gran tamaño de partículas cuando se pulveriza.

Métodos de uso de las composiciones de detergentes de la invención

Las composiciones de detergentes de la invención son adicionalmente adecuadas para su uso en varias aplicaciones y métodos, lo que incluye cualquier aplicación adecuada para un detergente alcalino en donde se desee la prevención de la acumulación de incrustaciones de agua dura en las superficies. Además, los métodos de la descripción son muy adecuados para controlar la acumulación de dureza del agua en una pluralidad de superficies. Los métodos previenen la acumulación de dureza de moderada a fuerte y/o la redeposición de residuos en superficies de sustrato tratadas, lo que mejora beneficiosamente la apariencia estética de la superficie. En determinadas modalidades, las superficies que necesitan prevención de la acumulación de incrustaciones de agua dura incluyen, por ejemplo, superficies de plástico, metal y/o vidrio.

En un aspecto beneficioso de la descripción, los métodos reducen la formación, precipitación y/o deposición de incrustaciones de agua dura, tal como carbonato de calcio, sobre superficies duras en contacto con las composiciones de detergentes. En una modalidad, las composiciones de detergentes se emplean para la prevención de la formación, precipitación y/o deposición de incrustaciones de agua dura en artículos tales como vasos de vidrio, platos, cubiertos, etc. Las composiciones de detergentes sólidas de acuerdo con la invención proporcionan beneficiosamente tal prevención de la formación, precipitación y/o deposición de incrustaciones de agua dura a pesar de la alta alcalinidad de las soluciones de uso de la composición de detergente en presencia de agua dura. Las composiciones de detergentes son efectivas para prevenir la acumulación de incrustaciones de agua dura y/o prevenir la redeposición de residuos en aplicaciones de lavado de vajilla mediante el uso de una variedad de fuentes de agua, que incluye agua dura. Además, las composiciones de detergentes son adecuadas para su uso en los intervalos de temperatura que se usan típicamente en aplicaciones de lavado de vajilla industrial, que incluyen, por ejemplo, de 66 °C (150 °F) a 74 °C (165 °F) durante las etapas de lavado y de 77 °C (170 °F) a 85 °C (185 °F) durante las etapas de enjuague.

Además, los métodos de uso de las composiciones de detergentes también son adecuados para los procesos CIP y/o COP para reemplazar el uso de detergentes en masa que dejan residuos de agua dura en las superficies tratadas. Los métodos de uso pueden ser deseables en aplicaciones adicionales donde los estándares industriales se centran en la calidad de la superficie tratada, de modo que es deseable la prevención de la acumulación de incrustaciones de agua dura que proporcionan las composiciones de detergentes del uso de la invención. Tales aplicaciones pueden incluir, pero no se limitan a, cuidado de vehículos, cuidado industrial, hospitalario y textil.

Los ejemplos adicionales de aplicaciones de uso para las composiciones de detergentes incluyen, por ejemplo, detergentes alcalinos efectivos como limpiadores de parrillas y hornos, detergentes para lavado de vajilla, detergentes para ropa, pre-remojos para ropa, limpiadores de drenaje, limpiadores de superficies duras, limpiadores

de instrumentos quirúrgicos, limpieza de vehículos limpiadores, pre-remojos para lavavajillas, detergentes para lavavajillas, limpiadores de máquinas de bebidas, limpiadores de hormigón, limpiadores para exteriores de edificios, limpiadores de metales, decapantes para pisos, desengrasantes y quitamanchas quemadas. En una variedad de estas aplicaciones, las composiciones de limpieza que tienen una alcalinidad muy alta son las más conveniente y eficaces; sin embargo, el daño causado por la acumulación de incrustaciones de agua dura es indeseable.

Composiciones de uso

Las composiciones de detergentes de la presente invención incluyen composiciones concentradas y composiciones de uso. Por ejemplo, una composición concentrada se puede diluir, por ejemplo, con agua para formar una composición de uso. En una modalidad, una composición concentrada se puede diluir a una disolución de uso antes de la aplicación a un objeto. Por razones económicas, el concentrado se puede comercializar y un usuario final puede diluir el concentrado con agua o un diluyente acuoso en una solución de uso.

El nivel de componentes activos en la composición concentrada depende del factor de dilución deseado y la actividad deseada de la composición de control de dureza. Generalmente, se usa una dilución de 30 ml (1 onza líquida) a 38 l (10 galones) de agua a 296 ml (10 onzas líquidas) a 0,95 l (1 galón) de agua para las composiciones acuosas de la presente invención. En algunas modalidades, se pueden emplear diluciones de uso más altas si se puede emplear una temperatura de uso elevada (mayor de 25 °C) o un tiempo de exposición prolongado (mayor de 30 segundos). En el lugar de uso típico, el concentrado se diluye con una proporción importante de agua mediante el uso de agua corriente o de servicio normalmente disponible al mezclar los materiales en una relación de dilución de 89 a 1183 ml (3 a 40 onzas) de concentrado por 94 l (100 galones) de agua.

En algunas modalidades, cuando se usan en una aplicación de lavado, las composiciones concentradas se pueden diluir en una relación de dilución de 0,1 g/l a 100 g/l de concentrado a diluyente, 0,5 g/l a 10,0 g/l de concentrado a diluyente, 1,0 g/l a 4,0 g/l de concentrado a diluyente, o 1,0 g/l a 2,0 g/l de concentrado a diluyente.

En otras modalidades, una composición de uso puede incluir de 0,01 a 10 % en peso de una composición concentrada y de 90 a 99,99 % en peso de diluyente; o de 0,1 a 1 % en peso de una composición concentrada y de 99 a 99,9 % en peso de diluyente.

Las cantidades de un ingrediente en una composición de uso se pueden calcular a partir de las cantidades que se enumeran anteriormente para las composiciones concentradas y estos factores de dilución.

Aplicaciones de lavandería

En algunos aspectos, las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención se pueden emplear en aplicaciones de lavado de ropa donde el agua dura se encuentra involucrada. Los artículos se ponen en contacto con una composición de detergente de la invención a temperaturas de uso en el intervalo de 4 °C a 80 °C, por un período de tiempo efectivo para limpiar los artículos. Por ejemplo, en algunas modalidades, una composición de detergente de la presente invención se puede inyectar en el agua de lavado o enjuagado de una lavadora. En algunas modalidades, el tejido con residuos se pone en contacto con una composición de detergente de la presente invención por 5 a 30 minutos. El exceso de líquido se puede eliminar entonces al enjuagar o centrifugar el tejido.

Las composiciones de detergentes de la presente invención se pueden usar para lavar cualquier tejido convencional, que incluye pero no se limitan a, algodón, mezclas de polialgodón, lana, y poliésteres.

Las composiciones de detergentes de la presente invención se pueden usar solas para tratar los artículos, por ejemplo, textiles, o se pueden usar junto con detergentes convencionales adecuados para los artículos a tratar. Las composiciones de detergentes de la invención se pueden usar con detergentes convencionales en una variedad de formas, por ejemplo, las composiciones de la invención se pueden formular con un detergente convencional. En otras modalidades, las composiciones de la invención se pueden usar para tratar el artículo como un aditivo separado de un detergente convencional. Cuando se usa como un aditivo separado, las composiciones de la presente invención se pueden poner en contacto con el artículo a tratar antes o simultáneamente con el detergente.

Limpiar en el lugar

Otras aplicaciones de limpieza para las composiciones de detergentes de la presente invención incluyen cualquier proceso donde se pueda encontrar involucrada agua dura, tal como sistemas de limpieza en el lugar (CIP), sistemas de limpieza fuera del lugar (COP), lavadoras textiles, ultra y sistemas de nanofiltración y filtros de aire interior. Los sistemas de COP pueden incluir sistemas de fácil acceso que incluyen tanques de lavado, recipientes de remojo, cubos de fregona, tanques de retención, fregaderos, lavadoras de partes de vehículos, lavadoras y sistemas de lotes no continuos. Los sistemas de CIP incluyen los componentes interiores de tanques, líneas, tuberías, bombas y otros equipamientos para procesar corrientes de productos típicamente líquidos tales como bebidas, leche, y zumos. Generalmente, la limpieza del sistema en el lugar u otra superficie (es decir, la eliminación de los residuos no deseados en el mismo) se alcanza con un material diferente, tal como un detergente alcalino formulado que se

introduce con agua caliente. Las composiciones de la invención se pueden introducir durante, antes de la etapa de limpieza y se aplican o se introducen en el sistema a una concentración de solución de uso en agua a temperatura ambiente sin calentar. El CIP típicamente emplea regímenes de flujo del orden de 40 a 600 litros por minuto, temperaturas desde ambiente hasta 70 °C, y tiempos de contacto de al menos 10 segundos, por ejemplo, de 30 a 120 segundos. La presente composición puede permanecer en solución en agua fría (por ejemplo, 4 °C (40 °F)) y agua calentada (por ejemplo, 60 °C (140 °F)). Aunque normalmente no es necesario calentar la solución de uso acuosa de la presente composición, bajo algunas circunstancias el calentamiento puede ser deseable para potenciar adicionalmente su actividad. Estos materiales son útiles a cualquier temperatura concebible.

10 El proceso de lavado de vajilla

Las composiciones de detergentes de la invención se pueden utilizar generalmente en cualquiera de las máquinas lavadoras de vajilla convencionales, domésticas e institucionales.

15 Los procesos típicos de lavado de vajilla institucional son ya sea continuos o discontinuos y se llevan a cabo ya sea en una máquina de un único tanque o múltiples tanques/tipo transportador.

En el sistema tipo transportador, las zonas de prelavado, lavado, enjuague posterior al lavado y secado se establecen generalmente mediante el uso de divisiones. El agua de lavado se introduce en la zona de enjuague posterior al lavado y pasa en forma de cascada hacia la zona de prelavado mientras que la vajilla sucia se transporta en dirección contraria a la corriente. En un proceso alternativo (llamado "desvío"), esta agua de enjuague se introduce en la zona de prelavado. Puede ser atractivo combinar este proceso de "desvío" con el método de la presente invención, debido a que de esta forma se crea un gradiente de pH sobre los tanques de lavado, lo que probablemente conducirá a condiciones más óptimas para la eliminación de residuos. Por ejemplo, las enzimas, cuando se encuentran presentes en el primer componente, se pueden volver más activas en las condiciones de pH más neutrales resultantes de la introducción de la composición ácida de enjuague posterior al lavado en la zona de prelavado. Varias máquinas de lavado de vajilla de múltiples tanques tienen la opción de enjuagar solo cuando los platos pasan a través de la sección de enjuague posterior al lavado. Puede ser atractivo combinar esta opción con el método de la presente invención, debido a que de esa manera se limita el volumen de la solución de enjuague ácido. Tal volumen de enjuague ácido limitado solo tendrá un efecto limitado en cuanto a su capacidad para reducir la alcalinidad de la solución de lavado principal.

Adicionalmente, cada componente del sistema de limpieza de la invención se aplica en la máquina de lavado de vajillas mediante el uso de medios convencionales tales como boquillas de pulverización adecuadas o chorros dirigidos hacia arriba y/o hacia abajo hacia la vajilla.

Las composiciones de la invención se pueden añadir como un componente del detergente alcalino, o como tratamiento de prelavado o incluso posterior al lavado.

40 Formulación de las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención

Las composiciones de detergente de acuerdo con la presente invención se pueden formular para manejar el nivel esperado de agua dura en un entorno dado. Es decir, la concentración de la composición en una composición de limpieza o que se usa sola se puede ajustar dependiendo de varios factores en el lugar de uso que incluyen, por ejemplo, el nivel de dureza del agua, la concentración de residuos de los alimentos, la alcalinidad. En aplicaciones de la máquina de lavado de vajilla, una concentración de residuos de alimentos de 6,6 g/l (25 gramos por galón) o más se considera alta, una concentración de 4 a 6,3 g/l (15 a 24 gramos por galón) se considera media, y una concentración de 3,7 g/l (14 gramos por galón) o menos se considera bajo. La dureza del agua que exhibe 0,26 g/l (15 granos por galón) o más se considera alta, 0,10 a 0,24 g/l (6 a 14 granos por galón) se considera media, y 0,09 g/l (5 granos por galón) o menos se considera bajo. En una composición de uso, una alcalinidad de más de 450 ppm o más alta se considera alta, una alcalinidad de 300 ppm a 450 ppm se considera media, y una alcalinidad de 300 ppm o menos se considera baja.

55 Formación de un concentrado

Las composiciones de detergentes de acuerdo con la presente invención se pueden componer mediante el uso de un proceso de mezclado. El copolímero (A) y el hidróxido de metal alcalino y, opcionalmente, uno o más de otros ingredientes funcionales se mezclan por una cantidad de tiempo suficiente para formar una composición homogénea final. En una modalidad ilustrativa, los componentes de la composición de limpieza se mezclan por aproximadamente 10 minutos.

Una composición de limpieza sólida como se usa en la presente descripción abarca una variedad de formas que incluyen, por ejemplo, sólidos, gránulos, bloques, tabletas, y polvos. A modo de ejemplo, los gránulos pueden tener diámetros de entre 1 mm y 10 mm, las tabletas pueden tener diámetros de entre 1 mm y 10 mm o entre 1 cm y 10 cm, y los bloques pueden tener diámetros de al menos 10 cm. Se debe entender que el término "sólido" se refiere al estado de la composición de limpieza bajo las condiciones esperadas de almacenamiento y uso de la composición

de limpieza sólida. En general, se espera que la composición de limpieza permanezca sólida cuando se proporciona a una temperatura de hasta 38 °C (100 °F) (o inferior a 49 °C (120 °F)).

En determinadas modalidades, la composición de limpieza sólida se proporciona en la forma de una única dosis. Una única dosis se refiere a una unidad de composición de limpieza sólida dimensionada de modo que la unidad entera se usa durante un único ciclo, por ejemplo, un único ciclo de lavado en una máquina de lavado de vajilla. Cuando la composición de limpieza sólida se proporciona como una única dosis, puede tener una masa de 1 g a 50 g. En otras modalidades, la composición puede ser un sólido, un gránulo, o una tableta que tiene un tamaño de 50 g a 250 g, de 100 g o mayor, o de 40 g a 11 000 g.

En otras modalidades, la composición de limpieza sólida se proporciona en la forma de un sólido de uso múltiple, tal como, un bloque o una pluralidad de gránulos, y se puede usar repetidamente para generar composiciones de limpieza acuosas para múltiples ciclos de lavado. En determinadas modalidades, la composición de limpieza sólida se proporciona como un sólido que tiene una masa de 5 g a 10 kg. En determinadas modalidades, una forma de uso múltiple de la composición de limpieza sólida tiene una masa de 1 a 10 kg. En modalidades adicionales, una forma de uso múltiple de la composición de limpieza sólida tiene una masa de 5 kg a 8 kg. En otras modalidades, una forma de uso múltiple de la composición de limpieza sólida tiene una masa de 5 g a 1 kg, o de 5 g a 500 g.

Los componentes se pueden mezclar y extruir o moldear para formar un sólido tal como gránulos, polvos o bloques. Se puede aplicar calor de una fuente externa para facilitar el procesamiento de mezcla.

Un sistema de mezclado proporciona una mezcla continua de los ingredientes a alto cizallamiento para formar una mezcla líquida o semisólida sustancialmente homogénea en la que los ingredientes se distribuyen a lo largo de su masa. El sistema de mezclado incluye medios para mezclar los ingredientes para proporcionar un cizallamiento efectivo para mantener la mezcla en una consistencia fluida, con una viscosidad durante el procesamiento de 1000-1 000 000 cP, preferentemente 50 000-200 000 cP. El sistema de mezclado puede ser, por ejemplo, un mezclador de flujo continuo o un aparato extrusor de tornillo simple o doble.

La mezcla se puede procesar a una temperatura para mantener la estabilidad física y química de los ingredientes, tales como a temperatura ambiente de 20-80° C, y de 25-55 °C. Aunque el calor externo limitado se puede aplicar a la mezcla, la temperatura que se alcanza por la mezcla se puede elevar durante el procesamiento debido a la fricción, las variaciones en las condiciones ambientales, y/o por una reacción exotérmica entre los ingredientes. Opcionalmente, la temperatura de la mezcla se puede aumentar, por ejemplo, en las entradas o salidas del sistema de mezclado.

Un ingrediente se encontrar en la forma de un líquido y un sólido tal como un particulado seco, y se pueden añadir a la mezcla por separado o como parte de una mezcla previa con otro ingrediente, como por ejemplo, el componente de control de incrustaciones se puede separar del resto del detergente de lavado de vajilla. Se pueden añadir una o más premezclas a la mezcla.

Los ingredientes se mezclan para formar una consistencia sustancialmente homogénea en donde los ingredientes se distribuyen de manera sustancialmente uniforme a lo largo de la masa. La mezcla se puede descargar del sistema de mezclado a través de un troquel u otro medio de formación. El extruido perfilado se puede dividir en tamaños útiles con una masa controlada. El sólido extruido se puede envasar en película. La temperatura de la mezcla cuando se descarga del sistema de mezclado puede ser lo suficientemente baja como para permitir que la mezcla se moldee o extruya directamente en un sistema de envasado sin enfriar primero la mezcla. El tiempo entre la descarga de extrusión y el envasado se puede ajustar para permitir el endurecimiento del bloque detergente para un mejor manejo durante el procesamiento y envasado adicional. La mezcla en el punto de descarga se puede encontrar de 20-90 °C, y de 25-55 °C. La composición se puede dejar endurecer hasta una forma sólida que puede variar de una consistencia de calafateo, maleable, de baja densidad, similar a una esponja, hasta un bloque sólido fundido de alta densidad de tipo hormigón.

Opcionalmente, los dispositivos de calentamiento y enfriamiento se pueden montar adyacentes al aparato de mezcla para aplicar o eliminar el calor con el fin de obtener un perfil de temperatura deseado en el mezclador. Por ejemplo, se puede aplicar una fuente externa de calor a una o más secciones cilíndricas del mezclador, tal como la sección de entrada del ingrediente, la sección exterior final, para aumentar la fluidez de la mezcla durante el procesamiento. Preferentemente, la temperatura de la mezcla durante el procesamiento, que se incluye en el puerto de descarga, se mantiene preferentemente a 20-90 °C.

Cuando se completa el procesamiento de los ingredientes, la mezcla se puede descargar de la mezcladora a través de un troquel de descarga. El proceso de solidificación puede durar de unos pocos minutos a seis horas, dependiendo, por ejemplo, del tamaño de la composición extruida o moldeada, los ingredientes de la composición, la temperatura de la composición, y otros factores similares. Preferentemente, la composición moldeada o extruida "fragua" o comienza a endurecerse hasta una forma sólida dentro de 1 minuto a 3 horas, preferentemente de 1 minuto a 2 horas, preferentemente de 1 minuto a 1,0 horas.

El concentrado se puede proporcionar en forma de un líquido. Varias formas líquidas incluyen geles y pastas. Por supuesto, cuando el concentrado se proporciona en forma de un líquido, no es necesario endurecer la composición para formar un sólido. De hecho, se espera que la cantidad de agua en la composición sea suficiente para impedir la solidificación. Además, se pueden incorporar dispersantes y otros componentes en el concentrado con el fin de mantener una distribución deseada de los componentes.

En aspectos de la invención que emplean composiciones de detergentes sólidas envasadas, los productos pueden requerir primero la eliminación de cualquier envase aplicable (por ejemplo, una película). Posteriormente, de acuerdo con determinados métodos de uso, las composiciones se pueden insertar directamente en un aparato dispensador y/o proporcionar a una fuente de agua para limpieza de acuerdo con la invención. Los ejemplos de tales sistemas de dispensación incluyen, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos núms. 4,826,661, 4,690,305, 4,687,121, 4,426,362 y las patentes de los Estados Unidos núms. Re 32,763 y 32,818. Idealmente, una composición de detergente sólida se configura o se produce para ajustarse cercanamente a la(s) forma(s) particular(es) de un sistema de distribución para evitar la introducción y dispensación de un producto sólido incorrecto en el aparato de la presente invención. El receptáculo o contenedor de envase puede ser rígido o flexible, y encontrarse compuesto de cualquier material adecuado para contener las composiciones que se producen de acuerdo con la invención, como por ejemplo vidrio, metal, película o lámina de plástico, cartón, compuestos de cartón, y papel. La composición se procesa a aproximadamente de 66-77 °C (150 a 170 °F) y generalmente se enfría a 38-66 °C (100 a 150 °F) antes del envasado, de modo que la mezcla procesada se puede moldear o extruir directamente en el contenedor u otro sistema de envase sin dañar estructuralmente el material. Como un resultado, se puede usar una variedad más amplia de materiales para fabricar el contenedor que aquellos que se usan para las composiciones que se procesan y se dispensan en condiciones moldeadas.

El material de envase se puede proporcionar como material de envase soluble en agua, tal como una película de envase soluble en agua. Las películas de envasado solubles ilustrativas en agua se describen en las patentes de los Estados Unidos núms. 6,503,879; 6,228,825; 6,303,553; 6,475,977; y 6,632,785. Un polímero soluble en agua ilustrativo que puede proporcionar un material de envasado que se puede usar para envasar el concentrado incluye alcohol polivinílico. El concentrado envasado se puede proporcionar como envases de única dosis o envases de dosis múltiples. En el caso de envases de únicas dosis, se espera que una única unidad envasado se coloque en una máquina de lavado de vajilla, tal como el compartimento de detergente de la máquina de lavado de vajillas, y se usará durante un único ciclo de lavado. En el caso de un envase de dosis múltiples, se espera que la unidad se coloque en una tolva y un chorro de agua degradará una superficie del concentrado para proporcionar un concentrado líquido que se introducirá en la máquina de lavado de vajillas.

En determinadas modalidades, la composición de detergente se puede mezclar con una fuente de agua antes de o en el punto de uso. En otras modalidades, las composiciones de detergentes no requieren la formación de una solución de uso y/o dilución adicional y se pueden usar sin dilución adicional.

En aspectos de la invención que emplean composiciones de detergentes sólidas, una fuente de agua entra en contacto con la composición de detergente para convertir las composiciones de detergentes sólidas, particularmente polvos, en soluciones de uso. También se pueden utilizar sistemas de dispensación adicionales que sean más adecuados para convertir composiciones de detergente sólidas alternativas en soluciones de uso. Los métodos de la presente invención incluyen el uso de una variedad de composiciones de detergentes sólidas, que incluyen, por ejemplo, tipos de envase de bloques o "cápsulas" extruidos.

En un aspecto, un dispensador se puede emplear para pulverizar agua (por ejemplo, en un patrón de pulverización a partir de una boquilla) para formar una solución de detergente de uso. Por ejemplo, se puede pulverizar agua hacia un aparato u otro depósito de retención con la composición de detergente, en donde el agua reacciona con la composición de detergente sólida para formar la solución de uso. En determinadas modalidades de los métodos de la invención, se puede configurar una solución de uso para que gotee hacia abajo debido a la gravedad hasta que se dispense la solución disuelta de la composición de detergente para su uso de acuerdo con la invención. En un aspecto, la solución de uso se puede dispensar en una solución de lavado de una máquina de lavado de vajilla.

Composiciones de detergentes de la invención

Formulaciones de uso:

De acuerdo con la invención, las formulaciones de uso se pueden componer de acuerdo con lo siguiente:

	General	Preferido	Más preferido
Fuente de alcalinidad (por ejemplo, NaOH)	1-1500ppm	10-1000ppm	100-750 ppm
Copolímero (A)	5-500ppm	5-350ppm	5-250ppm
Polímero adicional	0-500ppm	0-350ppm	0-250ppm
Fosfonato	0-50ppm	0-30ppm	0-20ppm

Formulaciones de concentrados:

De acuerdo con la invención, las composiciones concentradas pueden incluir las siguientes cantidades en por ciento en peso:

	General	Preferido	Más preferido
Fuente de alcalinidad (por ejemplo, NaOH)	1-90	50-90	50-80
Copolímero (A)	1-40	1-25	1-15
Polímero adicional	0-20	0-15	0-10
Fosfonato	0-10	0-7	0-5

Ejemplos

La presente invención se describe más particularmente en los siguientes ejemplos que pretenden solo ilustrar. A menos que se indique de cualquier otra manera, todas las partes, porcentajes, y relaciones que se reportan en los siguientes ejemplos son en base al peso, y todos los reactivos que se usan en los ejemplos se obtuvieron, o se encuentran disponibles, de los proveedores químicos que se describen más abajo, o se pueden sintetizar mediante técnicas convencionales.

Las composiciones de detergentes de la invención se componen de acuerdo con la tabla más abajo, ejemplos 3-6.

RM	CONTROL 1	EJEMPLO 3	EJEMPLO 4	EJEMPLO 5	EJEMPLO 6
Hidróxido de sodio, Perlas, Bajo en sal	69,88	62,000	62,000	62,000	62,000
NaOH al 50 por ciento líquido	10	10,000	13,678	13,678	13,678
Agua	20,12	5,700	2,622	2,022	2,262
Formulación 1, 37 %	0	22,3	0,000	0,000	0,000
Formulación 2, 38 %	0	0	21,7	0,000	0,000
Formulación 3, 37 %	0	0	0	22,3	0,000
Formulación 4, 37,4 %	0	0	0	0	22,06
Total	100	100	100	100	100

Todos los detergentes anteriores se evaluaron mediante el uso de una concentración de 750 ppm.

Control 1 - El control negativo se ejecutó a 666 ppm

Control 2 - Solid Power XL disponible en Ecolab, Inc. – Se ejecuta a una concentración de 750 ppm

Formulación 1: solución al 37 % en peso de copolímero (A.1): 70:30 % en peso de monómeros polimerizados a1:a2; en donde el monómero a1 es ácido acrílico y el monómero a2 es de fórmula $H_2C=CH(CH_2)O[CH_2CH(CH_3)O]_3[CH_2CH_2-O]_8-H$, en donde R^1 = hidrógeno, R^2 = etileno o propileno, organizado aleatoriamente, $x = 1$, $y = 17$, $R^3 = H$ (peso molecular del copolímero (A.1) aproximadamente 6000 g/mol; valor de K del copolímero (A.1): 21,2).

Formulación 2: solución al 38 % en peso de copolímero (A.2): 50:50 % en peso de monómeros polimerizados a1:a2; en donde el monómero a1 es ácido acrílico y el monómero a2 es de fórmula $H_2C=CH(CH_2)O[CH_2CH_2-O]_{17}-H$, en donde R^1 = hidrógeno, R^2 = etileno, $x = 1$, $y = 17$, $R^3 = H$ (valor de K del copolímero (A.2): 16,5).

Formulación 3: solución al 37 % en peso de copolímero (A.3): 50:50 % en peso de monómeros polimerizados a1:a2; en donde el monómero a1 es ácido acrílico y el monómero a2 es de fórmula $H_2C=CH(CH_2)O[CH_2CH(CH_3)O]_3[CH_2CH_2-O]_8-H$, en donde R^1 = hidrógeno, R^2 = etileno o propileno, organizado aleatoriamente, $x = 1$, $y = 17$, $R^3 = H$ (valor de K del copolímero (A.3): 24,2).

Formulación 4: solución al 37,4 % en peso de copolímero (A.4): 70:30 % en peso de monómeros polimerizados a1:a2; en donde el monómero a1 es ácido acrílico y el monómero a2 es de fórmula $H_2C=CH(CH_2)O[CH_2CH_2-O]_{17}-H$ (valor de K del copolímero (A.4): 19,4).

Los pesos moleculares de los copolímeros (A.1) a (A.4) se midieron por GPC en soluciones acuosas tamponadas (valor de pH de 7) y/o se proporcionaron como se define en el valor de K. Los respectivos copolímeros de (A.1) a (A.4) se usaron en forma parcialmente neutralizada, valor de pH 4,5.

Prueba de acumulación de película

Cada experimento de 100 ciclos se realizó mediante el uso de una máquina de lavado de vajilla industrial Hobart AM-IS. Los ejemplos 3-6 se probaron a una concentración de 750 ppm y una dureza de agua de 17 granos. El control 1 se probó a 666 ppm de detergente. El control 2 se probó a 750 ppm.

Los experimentos de 100 ciclos se realizaron al colocar 6 vasos de vidrio limpios en una rejilla Raburn (ver la figura más abajo para la disposición) y al colocar la rejilla dentro del lavavajillas.

					G
				G	
			G		
	G			P	
G					

Al comienzo de cada ciclo de lavado, la cantidad apropiada de composición de detergente para alcanzar la concentración deseada se dispensó automáticamente en la máquina de lavado de vajilla para mantener la concentración inicial de detergente. Los vidrios se secaron durante la noche, y entonces se asignaron los siguientes grados numéricos visuales para la acumulación de película mediante el uso de una fuente de luz intensa.

La acumulación de película sobre los vasos de vidrio se analizó mediante el uso de una prueba de caja de luz. La prueba de caja de luz estandariza la evaluación de los vasos de vidrio que se ejecuta en la prueba de 100 ciclos. La prueba de la caja de luz se basa en el uso de un sistema óptico que incluye una cámara fotográfica, una caja de luz, una fuente de luz y un medidor de luz. El sistema se controla por un programa de computadora (Spot Advance e Image Pro Plus).

Después de la prueba de 100 ciclos, cada vaso de vidrio se colocó sobre su lado en la caja de luz, y la intensidad de la fuente de luz se ajustó a un valor predeterminado mediante el uso de un medidor de luz. Las condiciones de la prueba de 100 ciclos se ingresaron en la computadora. Se tomó una foto del vaso de vidrio con la cámara y se guardó en la computadora para que el programa la analizara. La foto se analizó mediante el uso de la mitad superior del vaso de vidrio con el fin de evitar el gradiente de oscuridad en la película desde la parte superior del vaso de vidrio hasta el fondo del vaso de vidrio, en base a la forma del vaso de vidrio.

Generalmente, una clasificación de caja de luz más baja indica que más luz fue capaz de pasar a través del vaso de vidrio. Por tanto, mientras más baja fue la clasificación de la caja de luz, más efectiva fue la composición para prevenir las incrustaciones en la superficie del vaso de vidrio. La evaluación de la caja de luz de un vaso de vidrio limpio y sin usar tiene una puntuación de caja de luz de aproximadamente 12 000, lo que corresponde a una puntuación de 72 000 por la suma de 6 vasos de vidrio.

Las Tablas más abajo muestran los resultados de las pruebas de la caja de luz. Una puntuación de caja de luz que difiere en 10 000 se considera significativa.

Resultados Hobart AM15

	VIDRIO	PLÁSTICO	TOTAL
CONTROL 1	393 210	65 535	458 745
CONTROL 2	147 284	30 191	177 475
Ejemplo 3	153 540	17 341	170 881
EJEMPLO 4	272 879	20 481	293 360
EJEMPLO 5	154 682	20 826	175 508
EJEMPLO 6	167 385	65 535	232 920

Resultados Hobart AM14

	VIDRIO	PLÁSTICO	TOTAL
CONTROL 1	393 210	64 452	457 662
CONTROL 2	173 689	32 031	205 720
EJEMPLO 3	172 968	19 674	192 642
EJEMPLO 4	214 159	20 122	234 281
EJEMPLO 5	137 039	43 049	180 088
EJEMPLO 6	116 702	58 799	175 501

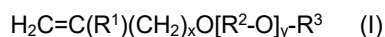
Los resultados indican que los Ejemplos 3-6 que contienen una combinación de un Copolímero (A) y una fuente de alcalinidad habían mejorado significativamente o al menos tenían puntajes de caja de luz sustancialmente similares en comparación con el control 1 y 2. Como es mostrado en las Tablas anteriores, en donde los ejemplos proporcionaron mediciones de luz total (suma de las mediciones de vidrio y plástico) ya sea menores del control 1 y/o 2 o realizadas dentro del intervalo aceptable del control 1 y/o 2, las formulaciones de ejemplo demuestran al menos una limpieza sustancialmente similar.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de detergente para el control de incrustaciones de agua dura que comprende:

al menos 50 % en peso de hidróxido de metal alcalino; y
al menos un copolímero (A) que comprende los siguientes monómeros en forma copolimerizada:

de 30 a 95 % en peso de al menos un ácido carboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado, o un anhídrido o sal del mismo, y de 5 a 70 % en peso de al menos un monómero no iónico de la Fórmula I



en la que R¹ es hidrógeno o metilo, R² son alquilenos C₂-C₆ lineales o ramificados, idénticos o diferentes, en donde R²-O se puede encontrar dispuesto en bloques o al azar, y R³ es hidrógeno o un alquilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada, x es 0, 1 o 2 y y es un número de 3 a 50;

en donde la composición de detergente se encuentra libre de fosfato,
el copolímero (A) tiene un valor de K de 15 a 30 medido a pH 7 en solución acuosa al 1 % en peso a 25 °C de acuerdo con la descripción.

2. La composición de detergente de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende adicionalmente un polímero adicional que se selecciona del grupo que consiste en: ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, homopolímeros de ácido polimaleico, copolímeros de ácido acrílico metacrílico o maleico, terpolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico, y combinaciones de los mismos.

3. La composición de detergente de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un fosfonato.

4. La composición de detergente de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende de 50 % en peso a 90 % en peso del hidróxido de metal alcalino, y de 1 % en peso a 25 % en peso del copolímero (A).

5. La composición de detergente de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente de 1 % en peso a 20 % en peso de un polímero adicional.

6. La composición de detergente de acuerdo con la reivindicación 1, en donde y en la Fórmula (I) es >5, x en la Fórmula (I) es 1, y R¹ en la Fórmula (I) es H, o en donde y en la Fórmula (I) es >5, x en la Fórmula (I) es 2, y R¹ en la Fórmula (I) es metilo.

7. La composición de detergente de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero (A) comprende en forma copolimerizada de 40 a 95 % en peso del monómero de ácido carboxílico o anhídrido o sal del mismo, y de 5 a 60 % en peso del monómero no iónico de la Fórmula (I).

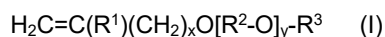
8. La composición de detergente de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R² se selecciona de CH₂CH₂ y CH₂CH(CH₃), y se encuentra en el intervalo de 8 a 40, y/o en donde el monómero de ácido carboxílico o anhídrido o sal del mismo se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y sales de los mismos.

9. La composición de detergente de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de detergente es un sólido.

10. Una solución de limpieza alcalina que comprende:

de 1 a 1500 ppm de un hidróxido de metal alcalino; y
de 5 a 500 ppm de al menos un copolímero (A) que comprende los siguientes

monómeros en forma copolimerizada: de 30 a 95 % en peso de al menos un ácido carboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado, o un anhídrido o sal del mismo, y de 5 a 70 % en peso de al menos un monómero no iónico de la Fórmula I



en donde R¹ es hidrógeno o metilo, R² son alquilenos C₂-C₆ lineales o ramificados, idénticos o diferentes, que se pueden encontrar dispuestos en bloques o al azar, y R³ es hidrógeno o un alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, x es 0, 1 o 2 y y es un número de 3 a 50;

en donde la solución de limpieza alcalina se encuentra libre de fosfato,

el copolímero (A) tiene un valor de K de 15 a 30 medido a pH 7 en solución acuosa al 1 % en peso a 25 °C de acuerdo con la descripción.

- 5 11. La solución de limpieza alcalina de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende adicionalmente de 5-250 ppm de un polímero adicional que se selecciona de uno o más de los siguientes: ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, homopolímeros de ácido polimaleico, copolímeros de ácidos acrílico, metacrílico o maleico, terpolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico, y combinaciones de los mismos.
- 10 12. La solución de limpieza alcalina de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende adicionalmente un fosfonato.
- 15 13. La solución de limpieza alcalina de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el copolímero de ácido carboxílico/óxido de polialquileno comprende de 40 a 95 % en peso de al menos un ácido carboxílico C3-C8 monoetilénicamente insaturado o anhídrido o sal del mismo, y de 5 a 60 % en peso del monómero no iónico de Fórmula I.
- 20 14. La solución de limpieza alcalina de acuerdo con la reivindicación 10, en donde y en la Fórmula (I) es >5, x en la Fórmula (I) es 1 y R¹ en la Fórmula (I) es H, o en donde y en la Fórmula (I) es >5, x en la Fórmula (I) es 2 y R¹ en la Fórmula (I) es metilo.
- 25 15. La solución de limpieza alcalina de acuerdo con la reivindicación 13, en donde R² se selecciona de CH₂CH₂ y CH₂CH(CH₃), y se encuentra en el intervalo de 8 a 40.