



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

(11) PI 0313080-0 B1

(22) Data do Depósito: 23/07/2003

(45) Data de Concessão: 13/03/2018



(54) Título: PRODUTO DE LIMPEZA, SEUS MÉTODO DE PRODUÇÃO E USO

(51) Int.Cl.: A61K 8/04; A61K 8/66; A61K 8/72; A61K 8/73; A61K 8/81; A61K 8/86; A61Q 5/02; A61Q 11/00; A61Q 19/00; A61Q 19/10; C11D 3/22; C11D 3/37; C11D 3/386; D06M 16/00

(30) Prioridade Unionista: 12/03/2003 US 60/454,237, 13/12/2002 US 60/433,413, 15/11/2002 US 60/426,714, 30/07/2002 US 60/399,600

(73) Titular(es): DANISCO US INC.

(72) Inventor(es): NATHANIEL T. BECKER; DEBORAH WINETZKY; HERBERT B. SCHER

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PRODUTO DE LIMPEZA, SEUS MÉTODO DE PRODUÇÃO E USO**".

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

[001] Este pedido reivindica a prioridade correspondente ao pedido provisório U.S. N° 60/399.600, depositado em 30 de julho de 2002, ao pedido provisório U. S. N° 60/426.714, depositado em 15 de novembro de 2002, ao pedido provisório U.S. N° 60/433.413, depositado em 13 de dezembro de 2002 e ao pedido provisório U.S. N° 60/454.237, depositado em 12 de março de 2003.

CAMPO DA INVENÇÃO

[002] A presente invenção refere-se a composições contendo polímeros de alto peso molecular, particularmente polímeros de óxido de polietileno, em que o polímero de alto peso molecular serve como agente antinévoa para reduzir o potencial de geração de aerossol de uma composição quando usada em um ambiente desejado. Composições contendo um polímero de alto peso molecular como agente antinévoa podem ser adicionalmente formuladas para uso com produtos de cuidado pessoal e produtos de limpeza para reduzir a geração de aerossol. Em uma modalidade preferida, as composições da invenção serão formuladas para conter um montante eficaz de uma enzima.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[003] É bem-conhecido que a aplicação de produtos de limpeza e de cuidado pessoal por pulverização ou bombeamento pode gerar um aerossol ou névoa que pode potencialmente causar uma dificuldade respiratória, sensibilização ou reação alérgica em seres humanos, particularmente quando tais produtos contêm um alérgeno potencial como uma proteína. Existem dois componentes que contribuem para esta dificuldade respiratória. O primeiro componente é o próprio aerossol produzido no local do suprimento do produto. Quando o produto é suprido por um líquido pulverizado finamente dividido as partículas são

rapidamente espalhadas no ar. O segundo componente é o ricochete ou rebote do produto, que depois de aplicado pode ser rebatido por um material alvo atingido. Materiais alvo podem ser extremamente variados. Por exemplo, pele, uma superfície de vidro e um têxtil podem ser materiais alvo. Para minimizar o risco de uma dificuldade respiratória ou outras reações biológicas indesejáveis, alguns produtos têm sido formulados para incluir ou excluir vários compostos inorgânicos e orgânicos. Outros produtos têm sido formulados e dispensados para ajustar o tamanho de partícula do aerossol.

[004] Choy et al. Patente U.S. N° 4.310.434 divulga uma composição incluindo uma resina de óxido de polietileno, um tensoativo e um sal solúvel em água. Estes ingredientes são comprimidos em uma torta sólida. As composições divulgadas podem compreender 5 - 20% de óxido de polietileno, 5 - 12% de resina, com um peso molecular de cerca de 500 000 a cerca de 7 000 000. A resina reduz a tendência para formação de aerossol durante a descarga de uma instalação sanitária. O sal solúvel em água suprime a solubilidade da resina, suprimindo com isso a gelificação da resina dissolvida.

[005] Russo et al., Patente U.S. N° 4.935.224 divulgam uma composição de aerossol antitranspirante que inclui um fluido volátil de baixa viscosidade e um polímero de silicone. O polímero de silicone é completamente dissolvido na composição. A composição evita empoeiramento e entupimento da válvula do aerossol e, na pulverização da composição, o rebote do produto é reduzido.

[006] Lentsch et al., Patente U.S. N° 5.364.551 divulgam a redução da formação de névoa de limpadores de superfícies duras, ácidos e alcalinos, particularmente limpadores de forno alcalinos, pelo aumento do tamanho médio de partícula da gotícula de névoa aplicada por um pulverizador até valor superior a cerca de 170 μm . A composição inclui um ácido forte ou uma base forte, um tensoativo orgânico e um

espessante polimérico solúvel em água. Vários espessantes são divulgados incluindo polímeros vinílicos. Espessantes preferidos para composições alcalinas incluem os espessantes de xantano e espessantes preferidos para composições ácidas incluem os espessantes de álcool polivinílico.

[007] Choy et al., Patente U.S. N° 5.462.689 divulga uma composição de limpeza espessada para superfícies duras que reduz o odor da operação de alvejamento quando a composição é pulverizada. A pulverização da composição de limpeza libera partículas que dão origem ao odor da operação de alvejamento. Estas composições incluem uma solução aquosa de um hipoclorito de metal alcalino e um sistema espessante que contém um óxido de hexadecil dialquil amina e um contra-íon orgânico.

[008] Grisso et al., Patente U.S. N° 6.372.842, divulga composições aquosas contendo um polímero sintético solúvel em água em que as composições conferem controle de aerossol em combinação com estabilidade em cisalhamento a uma composição resultante exposta a uma taxa de cisalhamento de 99 000 a

[009] 1 000 000 s⁻¹ e uma tensão de cisalhamento de 30 000 a 500 000 Pascal. As composições resultantes incluem composições para pulverização agrícola, composições de tinta, composições para descongelamento ou anticongelamento, composições para hidrometalurgia ou metalurgia a partir de eletrólise, composições de limpeza, composições adesivas, composições para extinção de incêndios, composições do tipo organossilano, composições para cuidado pessoal, composições de látex ou outras composições flutuantes em água, composições para acabamento de têxteis, composições hidráulicas com base em água e composições para controle de poeiras. O polímero sintético solúvel em água é formado pela polimerização de uma acrilamida substituída com alquila e um monômero hidrofílico.

[0010] O uso de enzimas, especialmente de origem microbiana, tem se tornado cada vez mais comum em várias indústrias que incluem, por exemplo, a indústria de detergentes, a indústria de artigos para cuidado pessoal e a indústria farmacêutica. Uma questão crítica para o uso de enzimas em muitas aplicações de consumo e industriais decorre do fato de que enzimas podem ser alérgenos potenciais.

[0011] Várias estratégias têm sido, portanto, exploradas para reduzir o potencial imunogênico de enzimas e essas incluindo processos melhorados que reduzem o contato potencial controlando e minimizando concentrações no local de trabalho de partículas de poeira ou aerossol portando enzimas transportadas pelo ar, processos de granulação melhorados que reduzem o montante de poeira ou aerossol realmente produzido a partir do produto com enzima, processos de recuperação melhorados que reduzem o nível de contaminantes potencialmente alergênicos no produto final e mesmo esforços para reduzir a alergenicidade da própria enzima. Todas essas estratégias têm tido sucesso limitado. Existe assim ainda a necessidade de formular enzimas de modo a minimizar o risco de sensibilização e reação alérgica para os indivíduos expostos a enzimas, particularmente em produtos de consumo.

[0012] Além disso, como enzimas podem ser incorporadas como aditivos em produtos de cuidado pessoal e produtos de limpeza e durante a aplicação desses produtos podem ser gerados aerossóis, existe uma necessidade associada de prover formulações e propriedades de aplicação melhoradas de modo a reduzir a produção potencial de aerossol a partir destes produtos.

[0013] É um objetivo da presente invenção prover composições antinévoa que incluem um polímero de alto peso molecular que pode ser incorporado em produtos de cuidado pessoal e produtos de limpeza de modo a reduzir o potencial de produção de aerossol.

[0014] É outro objetivo da presente invenção prover composições antinévoa de enzima que têm uma tendência reduzida de formação de partículas de aerossol quando usadas em um ambiente desejado ou em um material alvo.

[0015] Um objetivo adicional da presente invenção é a redução do potencial alergênico de uma enzima usada em formulações de produtos de cuidado pessoal e formulações de produtos de limpeza.

[0016] É ainda outro objetivo da presente invenção reduzir a formação de névoa de géis de banho em um ambiente de chuveiro ou a formação de névoa de removedores de manchas (pre-spotters) de lavanderia.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0017] Figura 1 é um gráfico mostrando os efeitos de adição de polímero sobre a viscosidade de alongamento para uma formulação genérica de removedor de manchas.

[0018] Figura 2 é um gráfico mostrando os efeitos de adição de polímero sobre a viscosidade de alongamento para uma formulação de detergente líquido disponível comercialmente.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0019] Em uma modalidade, a presente invenção refere-se a um produto de cuidado pessoal ou de limpeza formulado para geração de aerossol reduzida compreendendo um polímero de alto peso molecular e um ou mais componentes de produto de cuidado pessoal ou de limpeza, caracterizado pelo fato que o referido polímero age como agente antinévoa e aumenta o Dv_{50} do produto de cuidado pessoal ou de limpeza formulado em 10 – 200% em relação ao Dv_{50} do produto de cuidado pessoal ou de limpeza correspondente não-formulado.

[0020] Em outra modalidade, a presente invenção refere-se a um método para reduzir a geração de aerossol de um produto de cuidado pessoal ou de limpeza compreendendo a incorporação no referido

produto de uma composição aquosa com um polímero de peso molecular entre cerca de $0,8 \times 10^6$ e $4,0 \times 10^7$, dando como resultado um produto formulado caracterizado pelo fato que o DV_{50} do referido produto formulado é 10 – 200% maior que o DV_{50} do produto de cuidado pessoal ou de limpeza correspondente não-formulado.

[0021] Em ainda outra modalidade, a invenção refere-se a um método para diminuir a exposição a uma enzima de um produto de cuidado pessoal, compreendendo a reformulação do produto de cuidado pessoal que inclui uma ou mais enzimas com uma composição aquosa contendo um polímero de óxido de polietileno de peso molecular entre cerca de $0,8 \times 10^6$ e $4,0 \times 10^6$, agindo o referido polímero como um agente antinévoa.

[0022] Em ainda outra modalidade, a invenção refere-se a uma composição de enzima antinévoa contendo cerca de 1×10^{-4} a 25% em peso de um ou mais polímeros de alto peso molecular e cerca de 1×10^{-3} a 25% em peso de um montante eficaz de uma ou mais enzimas.

[0023] Em ainda outra modalidade, a invenção refere-se a uma composição de gel de banho contendo um polímero de alto peso molecular com peso molecular entre cerca de $0,8 \times 10^6$ e $4,0 \times 10^7$ e formando cerca de 0,0001% a cerca de 10% do gel de banho; uma protease formando cerca de 0,0001% a cerca de 10% do gel de banho; e um ou mais outros ingredientes de produto de cuidado pessoal caracterizada pelo fato que o referido gel de banho tem um DV_{50} que é 10 – 200% maior que o gel de banho correspondente sem o polímero de alto peso molecular.

[0024] A invenção refere-se ainda a um método para produzir uma composição com geração de aerossol reduzida compreendendo a combinação de um polímero de alto peso molecular com peso molecular entre cerca de $0,8 \times 10^6$ a cerca de $4,0 \times 10^7$ e uma enzima para

formar uma composição polímero/enzima.

[0025] Adicionalmente a invenção refere-se a um método para produzir uma composição com geração de aerossol reduzida compreendendo combinar um polímero de alto peso molecular com peso molecular entre cerca de $0,8 \times 10^6$ a cerca de $4,0 \times 10^7$ e uma enzima para formar uma composição polímero/enzima; incorporar a composição polímero/enzima em uma composição de produto de cuidado pessoal ou de limpeza; e obter uma composição de produto de cuidado pessoal ou de limpeza formulada em que o referido produto formulado é usado em um ambiente desejado. A geração de aerossóis produzidos pelos produtos formulados é reduzida em comparação com a do produto correspondente não-formulado.

[0026] Outra modalidade da invenção refere-se a um método para reduzir a geração de aerossóis compreendendo combinar um polímero de alto peso molecular com peso molecular entre cerca de $0,8 \times 10^6$ a cerca de $4,0 \times 10^7$ e uma enzima para formar uma composição polímero/enzima; combinar a composição polímero/enzima com uma formulação de produto de cuidado pessoal ou de limpeza; e usar a formulação em um ambiente desejado em que o tamanho médio da partícula de aerossol fica entre 65 - 150 μm .

[0027] Em ainda outra modalidade, a invenção refere-se a um método para reduzir a geração de aerossol de uma formulação compreendendo reformular uma formulação de cuidado pessoal ou formulação de limpeza com uma composição contendo um polímero de óxido de polietileno de peso molecular entre cerca de $0,8 \times 10^6$ a cerca de $4,0 \times 10^6$ e formando de cerca de 0,0001% a cerca de 10% da formulação, caracterizado pelo fato que a adição do polímero aumenta o Dv_{50} da formulação de cuidado pessoal ou da formulação de limpeza em 10 – 200%, resultando em geração de aerossol reduzida a partir da formulação de cuidado pessoal ou de limpeza.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0028] Neste texto e nas reivindicações anexas o singular "um", "uma", "o", "a" inclui a referência plural, salvo se o contexto indicar claramente o contrário. Assim, por exemplo, a referência a uma "partícula" inclui uma pluralidade de tais partículas. Salvo indicação em contrário todos os termos técnicos e científicos aqui usados têm os significados comumente entendidos por uma pessoa versada na técnica a que a invenção refere-se.

I. DEFINIÇÕES

[0029] O termo "polímero de alto peso molecular" é aqui usado para significar uma molécula orgânica solúvel em água consistindo em muitos segmentos repetidos denominados monômeros ou "meros" em que o peso molecular é pelo menos maior que cerca de 200.000 e preferivelmente maior que cerca de 400.000. O peso molecular de um polímero de alto peso molecular é medido usando métodos físicos e químicos bem-conhecidos. Estes métodos incluem a medição de propriedades coligativas, técnicas de espalhamento de luz, análise GPC, ultracentrifugação e similares.

[0030] O termo "composição antinévoa" refere-se a composições de polímero de alto peso molecular e composições de enzima/polímero de alto peso molecular de acordo com a invenção. A adição do polímero de alto peso molecular à composição reduz a tendência da composição ou da composição formulada a gerar partículas de aerossol. Os polímeros de alto peso molecular de acordo com a presente invenção são aqui denominados agentes antinévoa devido a sua capacidade de reduzir a geração de aerossol em um determinado ambiente. Composições antinévoa aqui usadas incluem composições formuladas e reformuladas de produtos de cuidado pessoal e de limpeza.

[0031] A frase "produto de cuidado pessoal formulado ou reformu-

lado" ou "formulado com um produto de cuidado pessoal" refere-se à composição de polímero de alto peso molecular de acordo com a invenção, sozinha ou em combinação com uma enzima ou formulação de enzima que é adicionalmente combinada com componentes de um produto de cuidado pessoal.

[0032] A frase "produto de limpeza formulado ou reformulado" ou "formulado com um produto de limpeza" refere-se à composição de polímero de alto peso molecular de acordo com a invenção, sozinha ou em combinação com uma enzima ou formulação de enzima que é adicionalmente combinada com componentes de um produto de limpeza.

[0033] Uma "composição correspondente" refere-se a uma composição, produto de cuidado pessoal ou produto de limpeza que não inclui o polímero de alto peso molecular como aqui divulgado.

[0034] Partículas de aerossol são dispersões em ar de pequenas partículas ou gotículas que, quando dispersas na atmosfera, permanecem suspensas ou são transportadas pela atmosfera durante um período substancial de tempo, pelo menos 5 segundos, mais comumente 30 segundos e até 10 minutos ou mais após serem dispensadas. Aerossóis podem ser gerados a partir de soluções, suspensões, emulsões, preparações semi-sólidas, géis e similares. Aerossóis ou pulverizações de aerossol podem ter distribuição de tamanho de partícula larga. Partículas de aerossol são geralmente consideradas de tamanho inferior a 500 μm ou menos, ficando geralmente na faixa de 0,1 μm a 100 μm . Partículas de aerossol podem também ser subdivididas em uma faixa respirável que são partículas que podem penetrar nos pulmões e uma faixa inspirável que são partículas que podem passar através da via nasal. Partículas respiráveis são geralmente de 0,1 μm a 25 μm e partículas inspiráveis são geralmente de 100 μm ou menos. Em uma modalidade da invenção o polímero de alto peso molecular

reduz as partículas respiráveis.

[0035] Os termos "aerossol", "partículas de aerossol", "névoa" e "gotículas de névoa" são aqui usados intercambiavelmente.

[0036] D_v é uma medida de diâmetro de partícula ou gotícula. D_{v10} representa o diâmetro de partícula abaixo do qual está contido 10% do volume da pulverização. D_{v50} representa o diâmetro mediano em volume (vmd), tal que 50% do volume da pulverização está contido em gotículas maiores que o vmd e 50% do volume da pulverização está contido em gotículas menores que o vmd. D_{v90} representa o diâmetro de partícula acima do qual está contido 10% do volume da pulverização.

[0037] Em uma modalidade da invenção o D_{v50} das composições antinévoa fica entre cerca de 50 μm - 250 μm . Em outra modalidade o D_{v50} fica entre cerca de 55 μm - 200 μm . Em ainda outra modalidade o D_{v50} fica entre cerca de 65 μm - 150 μm e em ainda outra modalidade o D_{v50} fica entre cerca de 75 μm - 125 μm . Em uma modalidade preferida o D_{v50} é de cerca de 100 μm . Um versado na técnica sabe que a distribuição de partículas de aerossol pode ser influenciada pelos meios de aplicação do mesmo. Portanto em outra modalidade o D_{v50} das composições antinévoa de acordo com a invenção será de pelo menos 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%, 125%, 150%, 200% maior que o D_{v50} de uma composição correspondente sem o polímero de alto peso molecular quando ambas as composições são testadas essencialmente nas mesmas condições. Em ainda outra modalidade o D_{v50} das composições de acordo com a invenção será entre 10% - 200%, entre 10% - 150%, entre 20% - 150%, entre 40% - 80% maior que o D_{v50} de uma composição correspondente sem o polímero de alto peso molecular quando ambas as composições são testadas essencialmente nas mesmas condições.

[0038] As composições antinévoa de acordo com a invenção con-

tendo um polímero de alto peso molecular com ou sem uma enzima podem ser aplicadas através de um orifício por vários meios. Estes meios de aplicação incluem, mas não estão limitados a pulverização, bombeamento, atomização, esguichamento, desgaseificação, gaseificação, propulsão, efervescência ou qualquer meio pelo qual suficiente cisalhamento ou velocidade é introduzida em uma corrente líquida resultando na desintegração da corrente em partículas de aerossol. Como uma pessoa versada na técnica conhece bem, a geometria da abertura do orifício ou válvula e a pressão usada para aplicar a composição podem influenciar a distribuição de tamanho de partícula.

[0039] "Rebote de produto" ou "rebatimento de produto" refere-se à dispersão de um produto formulado em partículas suspensas no ar e particularmente à desintegração de partículas que formam aerossóis no impacto com um material alvo. Em uma modalidade da invenção um polímero de alto peso molecular aumentará o Dv_{50} de partículas rebatidas de um material alvo. Em outra modalidade o polímero de alto peso molecular reduzirá o número de partículas rebatidas de um material alvo.

[0040] Um "material alvo", como aqui designado, inclui uma superfície dura como vidro, metal, cerâmica, porcelana, madeira, plástico incluindo FORMICA e CORIAN e similares; uma superfície têxtil natural ou sintética como algodão, lã, seda, raíom, poliéster, LYCRA, náilon, spandex e similares; e uma superfície corporal como cabelo, pele ou dentes.

[0041] O termo "viscosidade" designa uma medida da resistência ao escoamento de um fluido e inclui duas formas: viscosidade em cisalhamento e viscosidade em alongamento. Viscosidade em cisalhamento representa a resistência de camadas adjacentes em um líquido no escorregamento uma sobre a outra e a viscosidade em alongamento representa a resistência do fluido a ser alongado ou contraído.

[0042] O termo "montante eficaz de enzima" ou "montante eficaz de uma formulação de enzima" significa o montante de enzima em uma composição ou formulação que é eficaz para o uso previsto para a mesma. Este montante será diferente dependendo do uso da formulação final. O montante de enzima necessário para ser eficaz em um gel de banho pode ser diferente do montante de enzima necessário para ser eficaz em um detergente líquido para pratos. Em um modalidade, quando uma ou mais enzimas estão incluídas em uma composição de acordo com a invenção, a atividade da enzima essencialmente não é afetada pelo polímero de alto peso molecular.

[0043] Todas as percentagens e relações apresentadas são ponderais, salvo especificação em contrário.

II. DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0044] As composições e formulações da invenção contêm um polímero de alto peso molecular e são aqui designadas como composições antinévoa. Em uma modalidade as composições antinévoa incluem um polímero de alto peso molecular combinado com uma enzima em uma composição aquosa. As composições antinévoa da invenção podem conter vários ingredientes opcionais como descrito abaixo.

A. COMPONENTES

POLÍMEROS DE ALTO PESO MOLECULAR

[0045] Exemplos de polímeros de alto peso molecular incluem: a) óxidos de polietileno como POLYOX fornecido por Dow Chemical Co. Midland, Michigan; b) poliacrilamidas como TARGET LC fornecido por Loveland Industries, Greeley, CO, tendo peso molecular entre $2,5 \times 10^7$ e $4,0 \times 10^7$; c) goma guar hidroxipropílica como AgRHO fornecido por Rhodia, França; d) acrilamidas substituídas contendo grupos sulfonato como poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico) também conhecido como POLYMER 2000 fornecido por Clariant, Charlotte, NC; e) outros copolímeros acrilamida, como poli(acrilamida/ácido acrí-

lico); f) outras gomas por exemplo goma de alfarroba e goma guar; e g) misturas dos mesmos.

[0046] Em um aspecto preferido o polímero de alto peso molecular é um óxido de polietileno. Óxidos de polietileno (PEOs) são também conhecidos na técnica como polietileno glicóis (PEGs). Os PEOs úteis nesta invenção têm um peso molecular de $0,4 \times 10^6$ a 7×10^6 ; $0,8 \times 10^6$ a 4×10^6 ; e 1×10^6 a $3,0 \times 10^6$. Com máxima preferência o peso molecular é de cerca de $1,5 \times 10^6$ a $2,5 \times 10^6$. Estes materiais são disponíveis, por exemplo, sob o nome POLYOX em Dow Chemical Co. Midland, Michigan. Um POLYOX preferido é conhecido pelo nome IN-CI PEG-45M. Os polímeros podem ser preparados pela polimerização de óxido de etileno usando um óxido de metal alcalino-terroso como catalisador. Em um aspecto preferido o nível de PEO nas composições é de cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a cerca de 10%, cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a cerca de 5%, cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a cerca de 2%, cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a cerca de 1,5%, cerca de $1,0 \times 10^{-3}\%$ a cerca de 10%, cerca de $1,0 \times 10^{-2}\%$ a cerca de 10%, cerca de $1,0 \times 10^{-2}\%$ a cerca de 5%, cerca de 0,1% a cerca de 5%, cerca de 0,1% a cerca de 2%, cerca de 0,5% a cerca de 5%. Em outro aspecto preferido o polímero de alto peso molecular é uma poliacrilamida. Exemplos de poliacrilamidas são as vendidas sob os nomes TARGET LC por Loveland Industries, Greeley, CO, tendo peso molecular entre $2,5 \times 10^7$ e $4,0 \times 10^7$. Estes polímeros podem ser preparados pela polimerização de acrilamida. As propriedades gerais dos polímeros acrilamida bem como seus métodos de preparação são divulgados em Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Enciclopédia de Ciência e Engenharia de Polímeros), vol. 1, John Wiley and Sons (1985) pag. 169 – 211. Em um aspecto preferido, o nível de poliacrilamida ou copolímero da mesma nas composições é de cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a cerca de 25%, cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a cerca de 10%, cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a cerca de 5%, cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a

cerca de 2%, cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a cerca de 1,5%, cerca de $1,0 \times 10^{-3}\%$ a cerca de 10%, cerca de $1,0 \times 10^{-2}\%$ a cerca de 10%, cerca de $1,0 \times 10^{-2}\%$ a cerca de 5%, cerca de 0,1% a cerca de 5%, cerca de 0,1% a cerca de 2%, cerca de 0,5% a cerca de 5%.

[0047] Quando uma gotícula aquosa é dirigida contra um material alvo com uma velocidade (V_1) duas fases são envolvidas no processo de desintegração. A primeira fase é a de impacto e expansão. Nesta fase o grau de desintegração da gotícula é diretamente proporcional a fatores inerciais como densidade do líquido (ρ), velocidade de impacto do líquido (V_1) e diâmetro inicial da gotícula (D_0) e inversamente proporcional aos fatores de resistência de tensão superficial (σ) e viscosidade (η). Quanto maior for a tensão superficial (σ) e quanto maior for viscosidade (η) menor será a tendência de formação de gotículas pequenas na desintegração. A viscosidade pode tomar duas formas, viscosidade em cisalhamento (η_s) e viscosidade em alongamento (η_e). Acredita-se que a provisão dos polímeros flexíveis solúveis em água da presente invenção aumenta pelo menos a viscosidade em alongamento.

[0048] A segunda fase do processo de desintegração da gotícula é a fase de retração em que depois que a gotícula atinge um diâmetro máximo (D_{max}) ela retrai e pode causar a formação de pequenas gotículas adicionais no processo. Quanto maior for a velocidade de retração maior será a tendência de formação de partículas muito pequenas denominadas finos. A velocidade de retração é inversamente proporcional à viscosidade em alongamento e diretamente proporcional à tensão superficial.

[0049] Outros fatores que podem controlar a desintegração das gotículas de névoa incluem a amplitude de rugosidade da superfície, comprimento de onda da rugosidade da superfície e os ângulos de contato de avanço e recuo entre o líquido e a superfície alvo. Para dis-

cussão adicional destas propriedades é feita referência a Rioboo et al. (2001) Atomization and Sprays, 11: 155 – 165 e Bergeron et al. (2000) Nature 405: 722 – 775.

[0050] Embora isto não signifique ser limitado por qualquer teoria específica, acredita-se que o mecanismo de ação do polímero de alto peso molecular como agente antinévoa pode ser devido a um aumento na viscosidade em cisalhamento ou na viscosidade em alongamento ou em ambas.

ENZIMAS E FORMULAÇÕES DE ENZIMAS

[0051] Uma ou mais enzimas que podem ser incorporadas nas composições da invenção incluem enzimas selecionadas entre enzimas amilolíticas, enzimas proteolíticas, enzimas celulolíticas e enzimas oxidorreductase. Exemplos destas enzimas incluem, mas não são limitadas a, amilases, proteases, lipases, lacases, fenol oxidases, oxidases, celulasas, esterases, peroxidases, fitases, isomerases, manases e pectinases. Preferivelmente a enzima a ser incluída nas composições antinévoa, que incluem composições de produtos formulados de cuidado pessoal e de limpeza, é selecionada entre proteases, lipases, celulasas e amilases, particularmente proteases.

[0052] Proteases podem ser de ocorrência natural ou proteases recombinantes. Dois tipos de proteases são bem-conhecidos e eles incluem as proteases neutras (ou metaloproteases) e as alcalinas (ou serina proteases). Serina proteases são enzimas que catalisam a hidrólise de ligações peptídicas em que existe um resíduo serina essencial no sítio ativo. As serina proteases têm peso molecular na faixa de 25000 a 30000 (Priest (1977) Bacteriol. Rev.41:711). Uma serina protease preferida é a subtilisina. Várias subtilisinas têm sido identificadas e seqüenciadas a partir de fontes fúngicas e bacterianas. Exemplos de fontes bacterianas de subtilisina incluem espécies *Bacillus* como *B. subtilis*, *B. licheniformis*, *B. lentus* e *B. amyloliquefaciens*. Subtilisinas

bem-conhecidas incluem, mas não são limitadas a, subtilisina 168, subtilisina BPN', subtilisina 309, subtilisina PB92 e subtilisina Carlsberg. Para uma revisão de serina proteases similares a subtilisina é feita referência a Siezen et al. (1991) Protein Engineering 4: 719 e às revisões mais recentes de Siezen et al. (1997) Protein Sci. 6:501 e P.N. Bryan (2000) Biochim. Et. Biophys. Acta. 1543:203.

[0053] Uma pessoa versada na técnica conhece que as seqüências de aminoácidos dos membros de subtilisina não são inteiramente homólogas, mas que esta classe de serina proteases compartilha uma seqüência comum de aminoácidos, definindo uma tríade catalítica, que as distingue de outras classes de serina proteases relacionadas. A ordem relativa destes aminoácidos, lendo da extremidade amino até a carboxílica, é aspartato-histidina-serina. Assim subtilisina refere-se aqui a uma serina protease tendo a tríade catalítica de proteases relacionadas a subtilisina.

[0054] "Recombinante", "subtilisina recombinante" ou "protease recombinante" refere-se a uma enzima, subtilisina ou protease em que a seqüência de DNA que codifica a enzima, subtilisina ou protease é modificada para produzir uma variante de seqüência de DNA (mutante) que codifica a substituição, supressão ou inserção de um ou mais aminoácidos na seqüência de aminoácidos que ocorre naturalmente. É feita referência às seguintes publicações que divulgam variantes de proteases: USP 4.760.025 (US RE 34.606); USP 5.185.258; USP 5.204.015; USP 5.441.882; USP 5.631.217; USP 5.665.587; USP 5.700.676; USP 5.741.694; USP 5.880.080; USP 6.197.567; USP 6.218.165; WO 89/06279; WO 92/10755; WO 99/49056 e WO 01/07579. Em uma modalidade preferida as subtilisinas das composições são subtilisinas de ocorrência natural ou recombinantes que foram adicionalmente modificadas.

[0055] Proteases são usadas em muitos produtos e proteases co-

mercialmente disponíveis incluem as que são vendidas com os nomes comerciais MAXACAL, MAXAPEM, MULTIFECT, PROPERASE, PURAFECT, OPTICLEAN e OPTIMASE (Genencor International Inc., Palo Alto, CA) e ALCALASE, SAVINASE, PRIMASE, DURAZYM, ESPE-RASE (Novozymes A/S Dinamarca).

[0056] Enzimas amilase comercialmente disponíveis incluem as que são vendidas com os nomes comerciais MAXAMYL e PURAFECT (Genencor International Inc., Palo Alto, CA) e TERMAMYL e BAN (Novozymes A/S Dinamarca). Enzimas amilase são também divulgadas em WO 96/23873.

[0057] Lipases comercialmente disponíveis incluem as que são vendidas com os nomes comerciais LIPOMAX e LUMAFECT (Genencor International Inc., Palo Alto, CA) e LIPO-LASE (Novozymes A/S Dinamarca). Enzimas lipase são também descritas em EP-B-0218272.

[0058] Celulases comercialmente disponíveis incluem as que são vendidas com os nomes comerciais CAREZYME e CELLUZYME (Novozymes A/S Dinamarca) e PURADAX e Detergent Cellulase L (Genencor International Inc.).

[0059] Em uma modalidade as composições antinévoa incluem composições compreendendo uma ou mais enzimas combinadas com o polímero de alto peso molecular. Nesta modalidade o montante de enzima contido na composição pode ser de cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a cerca de 25%; cerca de $1,0 \times 10^{-3}\%$ a cerca de 20%; cerca de $1,0 \times 10^{-3}\%$ a cerca de 15%; cerca de $1,0 \times 10^{-3}\%$ a cerca de 10%; cerca de $1,0 \times 10^{-3}\%$ a cerca de 5%. O montante de polímero de alto peso molecular contido na composição pode ser de cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a cerca de 25%; cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a cerca de 10%; cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a cerca de 5% ou cerca de $1,0 \times 10^{-4}\%$ a cerca de 1% quer exista ou não enzima incluída na composição. Quando uma ou mais enzimas estão incluídas a relação entre enzima e polímero nas composições pode

ficar entre cerca de 1:250 a cerca de 250:1; cerca de 1:100 a cerca de 100:1; cerca de 1:50 a cerca de 50:1; cerca de 1:25 a cerca de 25:1; cerca de 1:10 a cerca de 10:1; cerca de 1:5 a cerca de 5:1; cerca de 1:1 a cerca de 4:1 e cerca de 1:1 a cerca de 2:1.

OUTROS INGREDIENTES

[0060] As composições antinévoa incluindo uma ou mais enzimas e/ou o polímero de alto peso molecular podem adicionalmente incluir outros ingredientes auxiliares. Estes ingredientes incluem, mas não são limitados a: a) estabilizadores, por exemplo, para evitar a degradação do polímero em espécies de peso molecular mais baixo; b) sais de metais alcalinos como sais de cálcio, potássio e sódio; c) agentes protetores, co-fatores ou inibidores de enzimas como propileno glicol, glicerol, sorbitol, sacarose, trealose, formiato de sódio, acetato de sódio, borato de sódio, betaína, sulfato de amônio, citrato de amônio, uréia, cloridrato de guanidina, carbonato de guanidina, sulfamato de guanidina, dióxido de tiouréia, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, aminoácidos como glicina, glutamato de sódio e similares, ácido fenilborônico e derivados boronato de fenila, inibidores de peptídeos e similares, sais de cálcio como cloreto de cálcio, formiato de cálcio e similares; d) seqüestrantes de cloro, hipoclorito, peróxido de hidrogênio e outros pró-oxidantes que podem ser prejudiciais para enzimas, por exemplo, sulfato de amônio, aminoácidos, ácido ascórbico, citrato de sódio, sais de ferro e outros metais pesados e similares e e) outros ingredientes menores como proteínas, por exemplo, albumina de soro bovino, caseína e similares; tensoativos incluindo tensoativos aniônicos, tensoativos anfóliticos, tensoativos não-iônicos, tensoativos catiônicos e sais de ácidos graxos de cadeia longa; sais metálicos, por exemplo para evitar gelificação excessiva do polímero em um dispositivo de aplicação; builders; eletrólitos alcalinos ou inorgânicos; inibidores e solubilizadores de compactação ("caking") como tensoativos não-

iônicos e hidrótopos; ativadores; antioxidantes; corantes; agentes alvejantes; branqueadores óticos("bluing agents whiteners"); inibidores; ligantes; e fragrâncias. Para versados na técnica é feita referência a McCutcheon's, Detergents and Emulsifiers, Vol.1, e Functional Materials, Vol.2 International and North American Editions (1999), MC Publishing Co.; Patente U.S. N° 4.421.769 e WO 00/24372.

[0061] Tabela 1 lista exemplos não-limitativos de composições antinévoa de acordo com a invenção.

TABELA 1

Matéria-prima	Montante %	Montante %	Montante %	Montante %	Montante %
Protease	0	0	4,0	2,0	0
Amilase	0	0	0	0	4,0
PEO	2,5	0	1,0	0	0,8
TARGET LC	0	5,0	0	1,0	0
Propileno glicol	10,0	20,0	50,0	65,0	0
Sacarose	0	0	0	0	30,0
Formiato de sódio	0	0	0,5	0,4	0
Cloreto de cálcio	0	0	0,02	0,02	0,01
Água desionizada	QS	QS	QS	QS	QS

[0063] QS significa quantidade suficiente para levar o montante total a 100%

[0064] Estas composições de concentrado contendo as enzimas e/ou polímero de alto peso molecular podem ser adicionalmente formuladas em produtos de cuidado pessoal formulados ou produtos de limpeza formulados como discutido abaixo.

B. MÉTODOS PARA REALIZAÇÃO DA INVENÇÃO

[0065] Preparação de composições antinévoa de acordo com a invenção pode ser feita com aparelhos e técnicas conhecidas na técnica. Várias modalidades gerais são divulgadas abaixo.

[0066] Em uma primeira modalidade um polímero de alto peso molecular é misturado com vários solventes orgânicos miscíveis com

água como propileno glicol ou glicerol até que o polímero seja totalmente disperso. É feita adição de água seguida de outros ingredientes sólidos como cloreto de cálcio, formiato de sódio, borato de sódio e outros estabilizadores de enzimas. É então feita adição à mistura de uma enzima ou formulação de enzima, seguida de outros excipientes se desejado. Todos os ingredientes são misturados até obtenção de mistura homogênea. Um versado na técnica sabe que composição similar pode ser preparada sem presença de enzima.

[0067] Em uma segunda modalidade o polímero de alto peso molecular de acordo com a invenção é inicialmente preparado como uma solução aquosa (por exemplo de 2 – 5%) que pode então ser adicionada a uma mistura de solventes orgânicos miscíveis com água como propileno glicol ou glicerol e outros ingredientes sólidos como mencionados acima. Se uma enzima é incluída, ela é adicionada neste ponto e misturada até homogeneização.

[0068] Em uma terceira modalidade, solventes orgânicos miscíveis com água, como propileno glicol ou glicerol, são combinados com água até homogeneização e então misturados com outros ingredientes sólidos como mencionados acima. É feita adição de enzima seguida de polímero de alto peso molecular e todos os ingredientes são misturados até obtenção de mistura homogênea.

[0069] Em uma quarta modalidade, se uma enzima é combinada com o polímero de alto peso molecular a enzima pode ser diretamente adicionada à mistura de polímero ou uma composição de enzima pode ser inicialmente preparada e a composição de polímero é então adicionada à composição de enzima.

[0070] Em uma quinta modalidade o polímero de alto peso molecular é inicialmente preparado como uma solução aquosa (por exemplo, de 2 – 5%) que é então adicionada a uma solução aquosa de poli-ol (por exemplo de 5 – 50% de sacarose, sorbitol, trealose ou outro

açúcar). Outros ingredientes como cloreto de cálcio são adicionados fazendo-se então a adição de uma enzima como amilase. A composição é misturada até homogeneização.

[0071] Versados na técnica reconhecerão que a preparação das formulações antinévoa da presente invenção pode ser feita usando processos que incluem condições selecionadas para manter o peso molecular do polímero selecionado. Tais condições incluem, por exemplo, métodos de mistura, tempos e temperaturas de mistura que não rompam indevidamente as ligações do polímero selecionado. Métodos de preparação adequados para óxidos de polietileno, incluem, mas não são limitados a, instruções para fabricação providas por Dow Chemical Company para POLYOX e os métodos anteriores citados em The Encyclopedia of Polymer Science and Engineering vol 1 (já citada).

[0072] De preferência, uma vez que as composições como geralmente descritas acima, são preparadas, elas são incorporadas em um produto de cuidado pessoal ou produto de limpeza para formar composições formuladas dos mesmos. É ainda enfatizado que as composições de polímero de alto peso molecular podem também ser formuladas com um produto de cuidado pessoal ou um produto de limpeza no caso em que a composição de polímero de alto peso molecular não inclui uma enzima. Além disso, uma composição de enzima pode ser combinada diretamente com uma composição de polímero de alto peso molecular e então incorporada em um produto de cuidado pessoal ou de limpeza. Adicionalmente uma composição de enzima pode ser estocada separada da composição de polímero de alto peso molecular e então ser incorporada separadamente em um produto de cuidado pessoal ou de limpeza.

C. MÉTODOS DE USO DA INVENÇÃO

[0073] As composições de polímero de alto peso molecular divul-

gadas acima conferem propriedades antinévoa desejadas que reduzem a exposição a proteína durante a fabricação das composições, e as composições conferem propriedades antinévoa a outras composições ou formulações quando adicionadas a estas composições ou formulações.

[0074] Composições resultantes incluirão outros ingredientes conhecidos na técnica para o tipo particular de formulação e os referidos ingredientes são fornecidos em montantes que produzirão um efeito desejável. As composições resultantes podem conter uma ou mais enzimas que foram incluídas na composição antes da formulação com o polímero de alto peso molecular.

[0075] As composições antinévoa resultantes de acordo com a presente invenção podem ser embaladas em dispositivos de pulverização com bomba, sprays de aerossóis pressurizados e vários recipientes bem-conhecidos na técnica.

[0076] As composições antinévoa resultantes da invenção são usualmente aplicadas em um material alvo usando um spray tipo bomba. Em geral, quando o orifício ou válvula da cabeça do spray são abertos a pressão força o conteúdo aquoso através do orifício. Tanto a pressão do meio de aplicação quanto a geometria da válvula do orifício influenciarão o modelo de spray do aerossol e distribuição de tamanho de partícula.

[0077] Embora bombeamento e pulverização sejam mecanismos primários contribuindo para a formação de aerossóis, as composições antinévoa da invenção podem ser aplicadas por despejamento, por aplicação manual ou podem ser adicionalmente incorporadas em um pano de fibra, pano de limpeza, lenço umedecido ou outro substrato de distribuição projetado para esfregamento direto ou contato com o material alvo. Em tais aplicações, a geração de aerossóis pode ocorrer por processos subseqüentes como, enxágüe, pulverização, regamen-

to, ou outro choque direto de água ou soluções aquosas no material alvo já revestido ou coberto com a composição antinévoa.

[0078] As composições antinévoa resultantes da invenção geralmente ficam em dois grupos: produtos de cuidado pessoal formulados e produtos de limpeza formulados.

(1) Formulações de cuidado pessoal

[0079] As composições aquosas com polímero de alto peso molecular de acordo com a invenção incorporadas em uma formulação de cuidado pessoal proporcionam controle de aerossol.

[0080] Produtos de cuidado pessoal incluem, mas não estão limitados a, géis de banho, géis ou cremes de barbear, produtos para cabelo como xampus, xampus condicionadores, cremes - rinses e sprays de cabelo; sabões em barra; sabões líquidos para mãos; loções e cremes corporais e faciais; máscaras faciais; pasta dental; e líquidos de enxágüe da boca. Em particular quando estes produtos são usados em um ambiente de chuveiro há um potencial de aerossolização, particularmente rebote ("bounce-off") do produto.

[0081] Tipicamente, a formulação de cuidado pessoal será preparada de acordo com o protocolo usual para o produto. Por exemplo, se as composições antinévoa são incluídas em um gel de banho, o gel de banho pode ser formulado primeiro e, então, ser adicionada a composição antinévoa à formulação do gel. No entanto, a composição antinévoa pode também ser formulada ao mesmo tempo dos ingredientes que formam o gel de banho para formar o produto acabado. Ao se completar a formulação do produto acabado, a formulação será embalada em uma forma adequada.

[0082] Quando as composições antinévoa são formuladas com um produto de cuidado pessoal as formulações podem incluir uma concentração final de cerca de 0,0001% a cerca de 10% de polímero de alto peso molecular. Preferivelmente de cerca de 0,0001% a cerca de

5,0% de polímero de alto peso molecular, cerca de 0,001% a cerca de 1,0%, cerca de 0,001% a cerca de 0,5%, e cerca de 0,01% a cerca de 0,1% de polímero de alto peso molecular. Quando as composições antinévoa incluem tanto enzima quanto polímero de alto peso molecular, as formulações incluem cerca de 0,0001% a cerca de 20% de enzima; cerca de 0,0001% a cerca de 10% de enzima; cerca de 0,001% a cerca de 10% de enzima; cerca de 0,01% a cerca de 10% de enzima; cerca de 0,01% a cerca de 5,0% de enzima; cerca de 0,1% a cerca de 10%; cerca de 0,1% a cerca de 5% de enzima; ou cerca de 0,5% a cerca de 5% de enzima.

[0083] Adicionalmente, em uma modalidade, o Dv_{50} das composições formuladas ficará entre 10 - 200% a mais que o Dv_{50} da formulação correspondente sem o polímero de alto peso molecular.

[0084] O volume de névoa de produto proveniente do spray direto, mais/menos rebote, diminuirá de cerca de 5 a 95%, cerca de 10 a 90%, cerca de 10 a 80%, ou cerca de 10 a 50%. O volume de névoa de produto proveniente do spray direto, mais/menos rebote, pode ser facilmente medido quando uma enzima é combinada com a formulação do produto de limpeza medindo-se o montante de enzima coletada por uma amostra de ar antes e após a composição polimérica de alto peso molecular ser adicionada ao produto de cuidado pessoal.

[0085] Uma lista abrangente de ingredientes que podem ser incluídos em produtos de cuidado pessoal é encontrada no Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 9^a edição (2002) Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association. É feita, também referência a USP 5.863.597. Exemplos não-limitativos de formulações de cuidado pessoal incluindo as composições antinévoa de acordo com a invenção incluem:

TABELA 2 -Gel de banho umectante pH = 7

Matéria-prima	Montante (%)
Água desionizada	QS
Glicerina	4,0
PEG-6 Glicerídeos Caprílicos/cápricos	4,0
Ácidos graxos de núcleo de palma	3,0
Laureth-3 sulfato de sódio	45,0
Cocamida MEA	3,0
Lauroanfoacetato de sódio	25,0
Óleo de soja	10,0
Polyquaternium-10 (JR30M)	0,70
Protease/PEO	1,0

[0086] Neste exemplo uma formulação de gel de banho é combinada com uma composição de protease/PEO em uma razão 10: 1. "Menores" incluem: modificadores de pH, conservantes, modificadores de viscosidade, corantes e perfumes. Montantes representam porcentagens em peso aproximadas, a não ser que indicado o contrário e não pretendem indicar dígitos significativos.

TABELA 3**Limpeza corporal**

Matéria-prima	pH 6,5 Montante	pH 7,0 Montante		pH 8,5 Montante
Água desionizada	QS	QS	QS	QS
Laureth sulfato de sódio	12	15	15	8
Cocamidopropil betaína	8	10	10	15
APG glicosídeo (Plantacare 2000)	0	2	2	1
Polyquaternium –10 (JR 30M)	0,25	0	0	0
Protease	0,5	1,0	1,0	0,5
PEO	0,1	0,5	1,0	0,5
Polyquaternium 7 (Mackam 55)	0	0	0	0,7

[0087] Neste exemplo uma formulação de limpeza corporal é combinada com composição de PEO ou PEO/protease.

(2) Formulações de limpeza

[0088] As composições aquosas de polímero de alto peso molecular de acordo com a invenção adicionadas a uma formulação de produto de limpeza proporcionam controle de aerossol. Formulações de limpeza incluem, mas não estão limitadas a, formulações de detergente, como detergentes líquidos de lavanderia e detergentes para tecidos finos; formulações de limpeza para superfícies duras, como vidro, madeira, superfícies de balcões de cerâmica e metal e janelas; limpadores de tapetes; limpadores de forno; renovadores de tecido; amaciantes de tecido; e removedores de manchas para lavanderia.

[0089] Quando estes produtos são usados em um ambiente desejado há um potencial tanto para geração de aerossol por aplicação do produto em um material alvo quanto por rebote do produto. Por exemplo, quando uma formulação de limpeza de vidro é usada em um balcão, pode-se ser exposto à geração de aerossol pela pulverização da formulação no balcão e pode-se também ser exposto à geração de aerossol pelo rebatimento da formulação no balcão. Em outro exemplo, quando um removedor de manchas é usado em um material alvo como pano de algodão, pode-se ser exposto à geração de aerossol proveniente da formulação por rebatimento da formulação no pano. A invenção, descrita aqui reduz a geração de aerossol destes produtos formulados.

[0090] Como descrito acima, tipicamente a formulação de limpeza será preparada de acordo com o protocolo usual para o produto, por exemplo, se as composições antinévoa são incluídas em um produto de limpeza tipo removedor de manchas, o removedor de manchas pode ser formulado primeiro e, então a composição antinévoa ser adicionada à formulação. Se a formulação de limpeza deve ser aquecida para auxiliar na solubilidade de quaisquer ingredientes, a composição antinévoa será adicionada após a formulação de removedor de manchas ser completada. No entanto, a composição antinévoa pode tam-

bém ser formulada ao mesmo tempo dos ingredientes que compõem o removedor de manchas para formar o produto acabado. Ao se completar a formulação, o produto acabado será embalado em uma forma adequada.

[0091] Quando as composições antinévoa são formuladas com um produto de limpeza as formulações podem incluir uma concentração final de cerca de 0,0001% a cerca de 10% de polímero de alto peso molecular. Também cerca de 0,0001% a cerca de 5,0%; cerca de 0,001% a cerca de 1,0%; cerca de 0,001% a cerca de 0,5%; e cerca de 0,01% a cerca de 0,1%. Quando as composições antinévoa incluem tanto enzima quanto polímero de alto peso molecular, as formulações podem incluir cerca de 0,001% a cerca de 10% de enzima. Também cerca de 0,001% a cerca de 5%; cerca de 0,01% a cerca de 10% de enzima; cerca de 0,01% a cerca de 5,0%; cerca de 0,1% a cerca de 5,0% de enzima; cerca de 0,1% a cerca de 1,0%; ou cerca de 0,5% a cerca de 5% de enzima.

[0092] Adicionalmente, em uma modalidade, o Dv_{50} das composições formuladas ficará entre cerca de 10 e 200% a mais que o Dv_{50} da formulação correspondente sem o polímero de alto peso molecular.

[0093] O volume de névoa de produto proveniente do spray direto, mais/menos rebote, diminuirá de cerca de 5 a 95%; cerca de 10 a 90%; cerca de 10 a 80%, ou cerca de 10 a 50%. O volume de névoa de produto proveniente do spray direto, mais/menos rebote, pode ser facilmente medido quando uma enzima é combinada com a formulação do produto de limpeza medindo-se o montante de enzima coletada por uma amostra de ar antes e após a composição polimérica de alto peso molecular ser adicionada à formulação de limpeza.

[0094] Exemplos não-limitativos de formulações de limpeza incluindo as composições antinévoa de acordo com a invenção incluem:

TABELA 4 - Formulações de limpeza de superfícies duras

ras

Matérias- primas	Formulação (A) Montante (%)	Formulação (B) Montante (%)	Formulação (C) Montante (%)	Formulação (D) Montante (%)	Formulação (E) Montante (%)
Água desionizada	89,0	39,0	39,0	62,0	62,0
Octano sulfonato de sódio	3,0	0	0	0	0
d-Limoneno	0,0	30,0	30,0	0	0
EDTA	1,2	1,0	1,0	5,0	5,0
monobutil éter de (di)	3,0	10,0	10,0	6,0	6,0
Etileno glicol					
Alcanolamida graxa	2,0	20,0	20,0	10	10
PEO	0	0,0075	0	0	0,008
Amilase	0	0	0	0,01	0,01
PEO/protease	0,015	0	0,01	0,015	0
Xileno sulfonato de sódio	0	0	0	15,0	15,0

TABELA 5 - Formulações de removedor de manchas para lavanderia

Matérias-primas	Formulação* (A) Montante %	Formulação (B) Montante %
Água desionizada	78,18	78,15
Bórax, 5 moles	0,50	0,50
Citrato de sódio	1,00	1,00
CaCl ₂ . H ₂ O	0,02	0,02
Álcool linear etoxilado (Surfonic L24-4)	10,0	10,0
Propileno glicol	10,0	10,0
Protease	0,3	0,3
Polyox WSR-60N	0	0,03

[0096] formulação, sem enzima, obtida de "Characterization of Aerosols Generated from a Consumer Spray Product-Phase II", The Soap and Detergent Association, Estudo de Battelle N° N003043B, Battelle, Richland, Washington (2/2000).

[0097] Todas as publicações e patentes referenciadas estão aqui incorporadas por referência em sua totalidade. O que se segue está

apresentado por meio de exemplos e não deve se constituir em limitação ao escopo das reivindicações.

PARTE EXPERIMENTAL

EXEMPLO 1

[0098] Polímeros candidatos foram misturados em água e, então serialmente diluídos a concentrações no nível de 0,001 a 0,1% (p/p). Soluções de água destilada com o polímero candidato foram expostas a tensão de cisalhamento de líquido significativa e a geração de aerossol foi determinada através da análise espectral do tamanho de gotícula usando o sistema de difração de laser Malvern Spratec com software RTSizer, (Malvern Instruments Limited, UK). Este sistema é capaz de detectar gotículas com diâmetros de 0,5 a 1000 μm . O desafio de tensão de cisalhamento às soluções líquidas foi criado forçando o líquido através de um bocal de névoa com um diâmetro de 0,15 mm. O líquido de teste foi suprido ao bocal usando gás comprimido (551,6 kPa (80 libras/pol²)) para evitar qualquer degradação do polímero por cisalhamento da bomba. Nuvens de spray do bocal de teste foram geradas em um túnel de vento de baixa velocidade acionado por um motor elétrico de 3,5 kW com controle de velocidade variável. A velocidade de ar usada foi de 4,2 m/s.

[0099] Os resultados reportados na Tabela 6 são para espectros de tamanho de gotícula e são médias do conjunto de dados coletados.

TABELA 6 - Diâmetros médios volumétricos (μm) para várias concentrações de polímeros em água destilada

Material	Dv ₁₀	Dv ₅₀	Dv ₉₀	%T
AgRho DP 2000 – 0,01%	33,4	67,9	122,7	98,8
AgRho DP 2000 – 0,003%	22,6	46,2	94,4	97,7
Polymer 2000 – 0,1%	29,7	58,1	109,2	98,2
Polymer 2000 – 0,01%	22,0	46,1	108,0	97,1
Polyox – 0,01%	42,3	80,4	133,3	99,2
Polyox – 0,003%	28,5	58,1	108,5	98,4

Material	Dv₁₀	Dv₅₀	Dv₉₀	%T
Polyox – 0,001%	23,6	47,9	97,5	98,3
Polímero Alvo LC – 0,005%	44,9	83,9	137,8	99,2
Polímero Alvo LC – 0,001%	23,8	46,7	86,8	97,3
Água (8 rep combinada)	23,5	48,5	96,3	97,5

[00100] Dv₁₀, Dv₅₀ e Dv₉₀ são definidos acima. % T é a transmissão relativa obtida através do laser. Valores mais altos de transmissão (% T) indicam que menos spray está obscurecendo o raio, o que indica um volume total reduzido de aerossóis. Por exemplo, um aumento na %T de 98% para 99% representa uma diminuição significativa no volume de aerossóis obscurecendo o raio. As soluções contendo polímeros antinévoa tinham valores altos de transmissão e isto é consistente com a hipótese de que os polímeros reduzirão a geração de gotículas móveis respiráveis. Além disso, a adição de polímeros antinévoa às soluções de spray aumentou o tamanho total das gotículas no interior da nuvem de spray.

EXEMPLO 2 – GÉIS DE BANHO INCLUINDO POLYOX E POLÍMEROS TARGET LC

[00101] Formulações de gel de banho (Zest and Olay, Procter and Gamble, Cincinnati, Ohio) com POLYOX e Target LC foram preparadas em várias concentrações. Testes foram feitos como descrito acima no exemplo 1 usando o sistema de difração de laser Malvern Spraytec com software, bocal de névoa Bete PJ6 e 500 kPa (80 psi) de pressão. Testes iniciais foram feitos nos géis de banho sem o polímero para estabelecer o comportamento base do produto diluído. Os resultados mostraram que um abaixamento da tensão superficial devido à presença de tensoativos no gel de banho não se manifestou como tamanhos de partícula menores. A Tabela 7 mostra a eficácia da geração reduzida de aerossol pela adição de polímeros de alto peso molecular. Estes dados indicam que a adição de polímero aos géis de banho aumenta o tamanho de partícula da solução comparada a géis de banho

correspondentes sozinhos.

TABELA 7 - Distribuição volumétrica de tamanhos para soluções soluções de gel com polímeros diluídas em água destilada

Polímero/gel	Dv ₁₀	Dv ₅₀	Dv ₉₀	% transmissão
Zest 1% + Polyox 0,01%	40,1	82,0	138,0	98,2
Zest 0,1% + Polyox 0,01%	39,3	83,9	146,8	99,0
Zest 0,1% + Polyox 0,001%	27,5	52,1	87,8	99,8
Zest 1% + Target LC 0,005%	40,3	77,4	133,5	98,8
Zest 0,1% + Target LC 0,0005%	39,7	77,0	132,5	98,9
Zest 0,1% + Target LC 0,0005%	25,2	49,0	82,4	99,4
Olay 1% + Polyox 0,01%	36,9	84,7	149,6	98,5
Olay 0,1% + Polyox 0,01%	38,7	82,8	144,2	98,8
Olay 0,1% + Polyox 0,001%	23,8	46,3	82,6	99,1
Olay 1% + Alvo LC 0,005%	32,1	68,6	115,1	98,6
Olay 0,1% + Alvo LC 0,005%	31,6	67,8	114,9	98,6
Olay 0,1% + Alvo LC 0,0005%	26,3	47,2	75,2	99,7
Zest 1,0%	23,2	47,5	91,8	97,4
Zest 0,1%	26,3	55,6	105,8	98,1
Olay 1,0%	28,1	55,9	106,6	97,9
Olay 0,1%	36,6	52,0	102,1	97,0
Água desionizada	23,5	48,8	95,5	97,56

[00103] Cada valor é a média de 4 – 6 replicatas de cada formulação.

[00104] Para as amostras Zest ou Olay a 1% + Polyox a 0,01% (Tabela 8) a viscosidade em cisalhamento aumentou cerca de 10% em relação à água destilada. No entanto, nenhum decréscimo na vazão através do bocal ou aumento na leitura do rotâmetro foi observado embora houvesse um aumento substancial no Dv₅₀. Embora não signifique nenhuma limitação à invenção acredita-se que o aumento em Dv₅₀ é devido a um aumento na viscosidade em alongamento.

[00105] Para as amostras Zest ou Olay a 1% + Target LC a 0,01% (Tabela 8) a viscosidade em cisalhamento aumentou 30 - 70% em relação à água destilada. Neste caso a vazão no bocal foi substancial-

mente reduzida e a leitura do rotâmetro aumentou, os dois fatos indicando aumento na perda de carga ("drag") junto com aumento substancial em Dv_{50} . Embora não signifique nenhuma limitação à invenção acredita-se que o aumento em Dv_{50} é devido a um aumento na viscosidade em cisalhamento.

[00106] Os resultados indicam que tanto a viscosidade em cisalhamento quanto a viscosidade em alongamento desempenham um papel na redução de aerossóis.

TABELA 8 - Tensão superficial e Viscosidade em cisalhamento de formulações selecionadas diluídas em água destilada

Material	σ N/m ($\times 10^{-3}$)	η Pa.s ($\times 10^{-3}$)	Vazão ¹ ml/s	Leitura do rotâmetro ²	Dv_{50} μ m
Água destilada	72,6	0,986	0,58	39	48,8
Zest 1%	29,3	1,027			47,5
Olay 1%	32,3	1,007			55,9
Polyox 0,01%	56,8	1,091	0,57	38	80,4
Target LC 0,005%	43,0	1,654	0,46	55	83,9
Zest 1% + Polyox 0,01%	27,9	1,110	0,57	38	82,0
Zest 1% + Target LC 0,005%	33,6	1,457	0,45	41	77,4
Olay 1% + Polyox 0,01%	30,6	1,101	0,57	39	84,7
Olay 1% + Target LC 0,005%	32,5	1,332	0,46	40	68,6

[00107] Densidade é assumida constante a 20°C (0,99823 g/ml) para todos os fluidos.

[00108] Medição real de fluxo volumétrico por unidade de tempo

[00109] Colocado em série (a montante) com o bocal

EXEMPLO 3A – COMPOSIÇÕES DE ENZIMA ANTINÉVOA PARA SPRAY DE REMOVEDOR DE MANCHAS PARA LAVAGEM DE ROUPAS

[00110] Este exemplo caracteriza a faixa de concentrações de enzima no ar de um removedor de manchas em spray da composição mostrada na Tabela 5. Um removedor em spray é usado para pré-

tratar artigos de vestuário antes da lavagem. O removedor de manchas em spray incluía uma enzima, uma protease suprida como Purefact 4000L, com ou sem o polímero Polyox. O removedor de manchas foi pulverizado em camisetas brancas de homem 100% algodão, que foram lavadas antes do estudo com detergente não contendo enzima para remover qualquer material de goma. Formulações em spray incluíam 0,3% de enzima com ou sem Polyox 0,03%.

[00111] A amostragem se realizou em uma sala de teste de 20 – 25 metros cúbicos sem nenhuma ventilação mecânica durante o experimento. No entanto um ciclo de purga de 8 minutos foi feito entre as amostras para minimizar o efeito cumulativo da permanência de aerossóis nas amostras seguintes, a temperatura foi controlada na sala entre 18 - 20°C (65 - 68°F).

[00112] A amostragem foi realizada usando uma bomba de amostragem de alto fluxo Graysby HV2000P (Graysby). Aerossóis de enzima foram coletados em um filtro de fibra de vidro de 11 cm² e a bomba foi calibrada em 440 litros por minuto.

[00113] Formulações foram pulverizadas em condições normais, que são definidas como o tratamento de 3 artigos de teste com 5 sprays por artigo de teste usando atuação manual do mecanismo de spray. Os sprays foram aplicados em 1 por segundo por 5 segundos, seguido por um intervalo de 10 segundos entre os artigos alvo. O tempo total de pulverização é de cerca de 40 segundos. Uma amostra de dois minutos foi coletada para cada formulação replicada.

[00114] Os artigos de teste foram colocados nivelados em uma superfície horizontal e pulverizados. A amostra foi coletada a 508 mm (20 polegadas) do artigo em teste. O pulverizador, equipado com um bocal de um removedor de manchas para lavanderia comercialmente disponível, foi orientado em um ângulo de 45 graus com relação ao artigo de teste e pelo menos a 127mm (5 polegadas) do alvo. Um teste de

interação enzima: substrato utilizando espectrofotometria foi usado para analisar as amostras. Médias ponderadas no tempo das concentrações de enzima no ar em nanogramas por metro cúbico de ar (ng/m^3) foram determinadas e os resultados são apresentados na Tabela 9A. Com uma taxa de recuperação de enzima de 71% Polyox reduziu a concentração de enzima por aproximadamente 53% onde os valores são valores de média.

TABELA 9A - Teste de spray para removedor de manchas para chas para lavanderia contendo 0,3% de enzima

Amostra N°	% enzima na formulação	Sem Polyox TWA (ng/m^3)	Com Polyox (0,01%) TWA (ng/m^3)
1	0,3%	638	162
2	0,3%	592	162
3	0,3%	558	164
4	0,3%	268	164
5	0,3%	372	458
6	0,3%	453	318
7	0,3%	697	
Valor médio		511	238

EXEMPLO 3B - COMPOSIÇÕES DE ENZIMA ANTINÉVOA PARA REMOVEDOR DE MANCHA PARA LAVANDERIA

[00116] Um segundo experimento testando adição de polímero a formulações de removedores de mancha com enzima foi realizado usando um protocolo obtido de "Characterization of Aerosols Generated from a Consumer Spray Product – Phase II", The Soap and Detergent Association, Battelle Study N° N003043B, Battelle, Richland, Washington, (2/2000). O protocolo de teste incluiu atuação automatizada de acionador de spray usando uma solenóide. O frasco de spray foi equipado com um bocal spray Saint-Gobain Calmar TS-800-1 e foi orientado em posição vertical em relação à peça de vestuário em teste. O bocal foi colocado a 15 cm da roupa em teste e a 26 cm da superfície da mesa. Os experimentos foram realizados em uma câmara de teste

de 7,57 m³ sem nenhuma ventilação mecânica. Temperatura ambiente na câmara ficou entre 20 - 27°C e as formulações de teste foram mantidas em uma temperatura de 20 - 23°C.

[00117] O polímero foi preparado dissolvendo-se 2,0 g de pó de PEO (POLYOX) WSR N60k em 8,0 g de um não-solvente miscível em água (propileno glicol ou cloreto de sódio saturado) antes da adição ao concentrado de enzima. Para preparar uma batelada de 200 g, o pó de PEO e o não-solvente foram colocados em um bécher de 400 ml equipado com um agitador em hélice localizado mais ou menos no nível de 50 ml de bécher. O diâmetro do bécher e o diâmetro do agitador eram de 7 e 6,4 cm (2,75 e 2,50 polegadas) respectivamente. Operação do agitador em hélice empurrou o fluido na direção do fundo do bécher. A batelada de polímero foi adicionada a 190 g de concentrado de enzima Purafect 400L. A velocidade de mistura foi de 60 rpm, o tempo de mistura de cerca de 4 horas e a temperatura de cerca de 35°C.

[00118] Camisetas brancas 100% algodão, previamente lavadas com detergente sem enzima para remover goma e outros resíduos, foram tratadas com 5 sprays de cada removedor de manchas com 1 segundo de intervalo entre os sprays. Uma bomba de amostragem Graysby HV2000P de alto fluxo (Graysby) calibrada em 410 litros por minuto foi usada para coletar aerossóis com enzima em um filtro de fibra de vidro de 11 cm². Um teste de interação enzima: substrato utilizando espectrofotometria foi usado para analisar as amostras. Amostras replicadas de cada formulação testada foram coletadas incluindo uma amostra base antes e depois de cada conjunto de replicatas.

[00119] A Tabela 9B mostra os resultados para um primeiro conjunto de amostras comparando a formulação de removedor de manchas genérica da Tabela 5 com vários montantes de enzima e polímero. Especificamente o teor de enzima do removedor de manchas era de 1% e 0,5% de Purefact 4000L, e de polímero 0,01% e 0,005% de

Polyox. A concentração de enzima foi reduzida de cerca de 95% quando 0,005% de PEO foi adicionado ao removedor de manchas e a redução foi de cerca de 99% quando 0,01% de PEO foi adicionado ao removedor de manchas.

[00120] A Tabela 9C mostra os resultados para um segundo conjunto de amostras usando 5 formulações genéricas de removedor de manchas, todas incluindo 0,5% de Purefact 4000L e 0%, 0,0025%, 0,0050%, 0,0100% e 0,0150% de Polyox. Os resultados demonstram cerca de 27%, 84%, 91% e mais que 95% de redução nas concentrações de enzima para formulações contendo, respectivamente, 0,0025%, 0,0050%, 0,0100% e 0,0150% de Polyox.

TABELA 9B -Teste de spray para removedor de manchas para chas para lavanderia contendo 0,5 e 1% de enzima e concentrações variadas de PEO (concentração de enzima no ar coletado expressa em ng/m³)

Amostras replicadas	1%de enzima 0% PEO	1% de enzima 0,01% PEO	0,5% de enzima 0% PEO	0,5% de enzima 0,005% PEO
1	1638	46	379	43
2	2120	49	426	<23
3	2203	<23	499	< 23
4	1777	<23	517	<23
5	2031	24	707	<23
6	1986	46	574	<23
7	2058	26	599	<23
Média	1973	32	529	<23

TABELA 9C -Teste de spray para removedor de manchas para lavanderia contendo 0,5% de enzima e concentrações variadas de PEO (concentração de enzima no ar coletado expressa em ng/m³)

Amostras replicadas	0,5% enzima 0% PEO	0,5% enzima 0,0025% PEO	0,5% enzima 0,0050% PEO	0,5% enzima 0,0100% PEO	0,5% enzima 0,0150% PEO
1	379	582	133	73	30
2	426	241	104	50	50
3	499	382	125	28	<23

Amostras replicadas	0,5% enzima 0% PEO	0,5% enzima 0,0025% PEO	0,5% enzima 0,0050% PEO	0,5% enzima 0,0100% PEO	0,5% enzima 0,0150% PEO
4	517	367	49	41	<23
5	707	417	65	42	<23
6	574	361	44	47	27
7	599	349	66	51	<23
Média	529	386	84	48	<28

EXEMPLO 4 – DISTRIBUIÇÃO VOLUMÉTRICA DE TAMANHOS PARA UM DETERGENTE COM E SEM POLÍMERO

[00122] Um bocal de atomização com ar foi usado para pulverizar amostras de um detergente líquido para lavanderia comercialmente disponível (Purex), com e sem polímero adicionado, através do sistema de difração de laser Malvern Spratec descrito no Exemplo 1. O bocal de dois compartimentos (Spraying Systems Co., Wheaton, Illinois, bocal ¼ JBC, cap de fluido #60100, e cap de ar 1401110) supriu líquido a 207 kPa (30 psi) por um compartimento e ar comprimido a 414 kPa (60 psi) por um segundo compartimento adjacente. Nuvens de spray provenientes do bocal de teste foram geradas em um túnel de vento acionado por um motor elétrico de 3,5 kW com controle de velocidade variável. A velocidade do ar foi ajustada em 7 m/s.

[00123] A adição de 0,5% de polímero antinévoa (PEO) ao detergente líquido aumentou o tamanho global das gotículas no interior da NUVEM DE SPRAY, COMO MOSTRADO NA TABELA 10 ABAIXO.

TABELA 10 - Teste de spray de detergente usando bocal de dois compartimentos

Diâmetros médios volumétricos (m) de detergente líquido com/sem polímero

Material	Dv10	Dv50
Purex – 0% PEO	6,1	70,5
Purex – 0,05% PEO	9,3	853

EXEMPLO 5 – REMOVEDORES DE MANCHAS PARA LAVANDERIA

COM E SEM POLÍMERO

[00124] A formulação de removedor de mancha para lavanderia genérica da tabela 5 sem a enzima e com 78,48% de água ao invés de 78,18% de água (G) e quatro removedores de manchas para lavanderia comercialmente disponíveis foram testados. Os removedores de manchas comercialmente disponíveis foram (B) Zout[®], (C) Safeway Prewash[®], (D) Shout[®], e (E) Spray'n Wash[®]. A concentração de PEO adicionada a cada removedor de manchas variou de 0,00%, 0,01%, 0,03% e 0,10%. As cinco amostras contendo montantes variados de PEO foram pulverizadas no raio do Sistema de Laser Spraytec Malvern de uma distância de 12 cm usando cinco bocais da Saint – Gobain Calmar (TS-800-1, TS-800-2, TS-800-3, TS-800-4, e TS-800-5). Os resultados da distribuição de tamanho de partícula são mostrados na Tabela 11 abaixo onde os valores dados são em micrômetros.

TABELA 11 - Tamanho de partícula de removedor de manchas pulverizado em raio do sistema de Laser Spraytec Malvern

Bocal TS-800-1												
Concentração de polímero (PEO)												
Produto	0,00%			0,01%			0,03%			0,10%		
	Dv ₁₀	50	90	Dv ₁₀	50	90	Dv ₁₀	50	90	Dv ₁₀	50	90
B	62	783	959	607	881	980	208	879	960	282	844	967
C	602	737	927	329	895	981	714	877	976	822	916	983
D	348	598	866	272	797	968	500	839	969	501	853	972
E	493	645	912	282	590	882	665	900	980	526	847	971
G	106	250	454	507	862	973	565	874	975	683	888	978
Bocal TS-800-2												
B	297	837	971	617	889	980	218	770	960	216	893	979
C	567	711	935	268	893	980	683	881	881	836	921	984
D	104	303	557	249	686	958	484	831	966	476	806	934
E	350	536	839	265	616	905	684	895	979	546	861	968
G	89	225	412	398	788	957	604	894	979	589	855	963
Bocal TS-800-3												

B	463	896	980	650	923	985	298	893	979	360	889	979
C	529	865	969	515	903	981	687	886	978	838	923	985
D	270	652	895	270	759	966	457	841	969	482	833	967
E	542	784	945	261	600	909	561	878	976	601	882	977
G	230	579	840	412	771	945	642	905	981	605	861	960

Bocal TS-800-4

B	368	846	972	489	896	981	268	819	963	362	887	978
C	536	710	922	277	892	981	678	872	975	834	918	984
D	204	458	748	272	685	960	493	843	970	557	849	970
E	364	574	814	320	656	898	637	899	980	487	825	946
G	156	389	660	370	757	945	703	909	982	691	894	979

Bocal TS-800-5

B	399	846	966	447	904	982	333	735	925	397	819	959
C	502	676	911	205	877	978	565	845	969	826	917	984
D	193	435	789	276	711	962	424	812	963	560	856	972
E	275	499	863	286	620	902	533	851	970	559	858	973
G	113	315	676	594	837	964	722	910	982	669	909	982

[00126] A Tabela 11 demonstra que a adição de polímero resulta em tamanhos de gotícula significativamente maiores, e geralmente distribuições de tamanho de partícula mais semelhantes para todos os produtos e tipos de bocais quando comparadas às distribuições de tamanho de partícula para os produtos e tipos de bocais sem polímero. As distribuições de tamanho de partícula similares são particularmente evidentes para valores de Dv_{50} e Dv_{90} . Para a maioria dos produtos, a adição de polímero aumentou os valores de Dv_{10} , o que sugere uma redução nos aerossóis.

[00127] As propriedades de fluido dos removedores de manchas foram medidas para referência e para correlação com resultados de distribuição de tamanho de partícula. A Tabela 12 lista a tensão superficial e valores de viscosidade em cisalhamento para produtos B até G.

TABELA 12 - Tensão superficial & Viscosidade de removedores de manchas para lavanderia

Produto	Tensão superficial (N/m)	Classe do fluido	Viscosidade (centipoise)	Índice de comportamento de fluxo
B	0,0344	Newtoniano	32,2	1
C	0,0345	Newtoniano	5,4	1
D	0,0357	Pseudoplástico	747+	0,44
E	0,0332	Pseudoplástico	153+	0,62
G	0,0335	Pseudoplástico	718+	0,49

[00128] + Viscosidade aparente

[00129] A viscosidade em alongamento foi determinada para o removedor de manchas genérico e um detergente líquido para lavanderia comercialmente disponível, sem polímero e com montantes crescentes de polímero. Utilizando o método descrito por H. Zhu, et. al em "Effects of Polymer Composition and Viscosity on Droplet Size of Recirculated Spray Solutions", J. Agric. Eng. Res. (1997) 67, 35 – 45, os tempos de fluxo em alongamento foram medidos para amostras do removedor de manchas genérico e detergente líquido para lavanderia comprado localmente com aumento níveis crescentes de óxido de polietileno (PEO). O método compreende transferir 25 ml de uma pipeta através de cinco (5) peneiras de 100 mesh empacotadas na saída do fundo e medir o tempo de fluxo. O tempo de fluxo é uma medida indireta da viscosidade em alongamento.

[00130] Como mostrado nas Figuras 1 e 2, os tempos de fluxo em alongamento do removedor de manchas e detergente líquido aumentaram à medida que o nível de polímero aumentou. O aumento nos tempos de fluxo é correlacionado a um aumento na viscosidade em alongamento. Os valores crescentes de fluxo em alongamento do removedor de manchas se correlacionam aos valores crescentes de Dv_{50} do removedor de manchas na Tabela 11.

EXEMPLO 6 – ESTUDOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

[00131] Foram realizados estudos para medir a transferência de gotículas durante um evento simulado de pulverização (spray) ou borrifamento para determinar a relação entre o tamanho de gotícula e o transporte real no ar de aerossóis durante a aplicação de removedor de manchas (ver tabela 5) no tecido. Transferência de massa é o movimento do líquido pulverizado de um ponto na origem do spray até um ponto de deposição eventual do spray. Transferência de massa inclui tanto movimento de líquido pulverizado no ar ambiente quanto o movimento para uma superfície de deposição.

[00132] O traçador, fluoresceína 0,01%, foi adicionado a uma amostra do removedor de manchas genérico (G) em vez da enzima. Fluoresceína não afeta a distribuição de tamanho de partícula dos produtos. Fluoresceína pode ser prontamente medida com alta sensibilidade, e é portanto um substituto razoável para enzima nesta aplicação. Um Fluorômetro Turner 450 (Modelo 45F00 – 05 da Barnstead/Thermolyne Corporation, Dubuque, Iowa) foi usado para detectar e medir qualquer fluoresceína que alcançasse um local de acumulação de aerossol. O fluorômetro foi equipado com um filtro de excitação de banda estreita (490 nm) e um filtro de emissão de 520 nm.

[00133] Um amostrador de ar com um filtro de fibra de vidro com um diâmetro de 11 cm² foi usado para coletar quaisquer partículas de aerossol contendo o traçador fluoresceína no local de acumulação. O amostrador de ar foi colocado a jusante no final do túnel de vento para coletar as partículas mais finas do espectro de distribuição, e o removedor de manchas foi aplicado a partir de bocais spray comerciais bombeados manualmente na extremidade a montante do túnel de vento. A amostra de produto foi pulverizada a partir do topo da extremidade a montante do túnel de vento para o centro do piso do túnel e o piso foi coberto com gaze para minimizar o rebote e prover um reservatório para qualquer excesso de material. A localização era 1,07 m do

local da pulverização e 1,33 m da extremidade a jusante do túnel. O ventilador do túnel de vento e o amostrador de ar foram operados a 7,0 m/s e 1,7 m/s, respectivamente. O amostrador de ar e o filtro foram montados na parte frontal do raio Laser de Malvern Spraytec.

[00134] Após coleta, o filtro foi removido do amostrador e colocado em um recipiente de 60 ml ao qual foram acrescentados 30,0 g de água destilada. O recipiente foi fechado e sacudido por 2 horas para extrair a fluoresceína do papel de filtro. Uma amostra de 10 ml da solução extraída foi decantada em um tubo de centrifugadora e centrifugada por 6 minutos a 4100 rpm. O sobrenadante foi transferido por pipeta para um tubo de amostra de fluorômetro.

[00135] Duas medições foram feitas para cada bocal TS-800-1 até TS-800-5 com e sem 0,01% PEO nas amostras. Foram medidas tanto a distribuição de tamanho de partícula das partículas que atingiram o amostrador de ar quanto a massa de partículas que atingiu o amostrador de ar. Resultados mostrados na tabela 13 demonstram recuperação significativamente reduzida de fluoresceína nas amostras contendo 0,01% de polímero PEO, o que indica uma redução significativa da massa total de aerossóis que alcança o amostrador. Os resultados demonstram ainda que as partículas que alcançaram o amostrador de ar tinham tamanho inferior a 60 microns.

TABELA 13 – Transferência de massa

Bocal	PEO (%)	Fluoresceína Recuperação média ppb ⁺	Formulação genérica no amostrador de ar, g [±]	% em massa de 30 esguichos (30 g) atingindo o amostrador de ar [±]	Redução em finos com polímero% [±]
TS-800-1	0,00	341,5	0,4714	1,57	-
TS-800-1	0,01	22,0	0,0491	0,16	93,9
TS-800-2	0,00	680,9	0,1615	0,54	-
TS-800-2	0,01	21,7	0,0161	0,05	94,4
TS-800-3	0,00	89,5	0,0776	0,26	-

Bocal	PEO (%)	Fluoresceína Recuperação média ppb ⁺	Formulação genérica no amostrador de ar, g [±]	% em massa de 30 esguichos (30 g) atingindo o amostrador de ar [±]	Redução em finos com polímero% [±]
TS-800-3	0,01	13,1	0,0426	0,14	86,3
TS-800-4	0,00	460,2	0,4520	1,51	-
TS-800-4	0,01	23,8	0,0562	0,19	94,4
TS-800-5	0,00	497,1	0,3126	1,04	-
TS-800-5	0,01	33,9	0,0321	0,11	90,7

[00136] ⁺ Contido em 30 g de extrato do filtro do amostrador de ar

[00137] Partículas atingindo o amostrador de ar são menores que 60 microns

[00138] Foi encontrada uma correlação entre valores Dv_{10} e transporte a jusante do vento de aerossóis. Adição de polímero reduziu a transferência de massa de cerca de 84 – 96%. Foi obtida mitigação da geração de aerossol.

EXEMPLO 7 – ESTUDOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE TAMANHO DE GOTÍCULA, COM REBOTE

[00139] Transferência de massa depende do tamanho de partícula, como mostrado no Exemplo 6, e o uso de polímeros para aumentar o tamanho das partículas previsivelmente resultou em transferência reduzida ou eliminada de partículas grandes para o detector. Os estudos de transferência de massa foram repetidos para determinar o efeito do polímero no tamanho de gotícula após o rebote a partir de uma superfície.

[00140] Experimentos de spray foram realizados em um túnel de vento usando um estande de dispersão automática. O estande de dispersão foi construído para manter o frasco com spray em uma posição fixa, enquanto se pressionava mecanicamente o acionador do frasco de maneira repetitiva. O removedor de mancha genérico (Tabela 5, contendo 0,01% de traçador fluoresceína) com níveis variados de óxi-

do de polietileno (PEO) foi pulverizado 30 vezes (usando dois bocais Saint-Gobain Calmar diferentes TS-800-1 e TS-800-3) em várias superfícies (vidro, algodão, poliéster/algodão) na extremidade a montante do túnel de vento. O bocal do frasco spray foi fixado em uma posição com relação à superfície (7 cm (2,75 polegadas) verticalmente acima da superfície e em um ângulo de 45 graus com relação a superfície). O piso do túnel de vento foi coberto com camadas de gaze para eliminar rebote desta superfície. O amostrador de ar e analisador de tamanho de partícula Malvern Spraytec foram montados na extremidade a jusante do túnel de vento. O túnel de vento e o amostrador de ar estavam operando a 7,0 m/s e 1,7 m/s respectivamente. Experimentos foram realizados com as superfícies no lugar e com as superfícies removidas. Quando as superfícies são removidas, todo o spray atinge a gaze (não há rebote) do piso do túnel de vento. Os resultados destes experimentos são mostrados na tabela 14. Quando as superfícies estavam no lugar, as gotículas que atingiram o amostrador de ar foram o resultado tanto do spray inicial quanto do rebote da superfície. No entanto quando as superfícies foram removidas as gotículas que alcançaram o amostrador de ar foram resultado somente do spray inicial.

TABELA 14 – Transferência de massa

Bocal	PEO (%)	Superfície de rebote	Massa de removedor de manchas no filtro de ar (mg)	Redução de massa com PEO (%)	Tamanho de partícula no amostrador de ar
TS-800-1	0,00	Nenhuma	45		
TS-800-3	0,00	Nenhuma	11,1		ND*
TS-800-1	0,00	Vidro	113,5		
TS-800-3	0,00	Vidro	166		ND
TS-800-1	0,00	Algodão	69,6		
TS-800-3	0,00	Algodão	91,9		ND
TS-800-1	0,00	Poliéster/ algodão	82,6		
TS-800-3	0,00	Poliéster/ algodão	112,5		ND

Bocal	PEO (%)	Superfície de rebote	Massa de removedor de manchas no filtro de ar (mg)	Redução de massa com PEO (%)	Tamanho de partícula no amostrador de ar
TS-800-1	0,01	Nenhuma	3,8	92	ND
TS-800-3	0,01	Nenhuma	5,9	47	ND
TS-800-1	0,01	Vidro	8,6	95	ND
TS-800-3	0,01	Vidro	6,9	94	ND
TS-800-1	0,01	Algodão	3,3	96	ND
TS-800-3	0,01	Algodão	3,8	95	ND
TS-800-1	0,01	Poliéster/ algodão	2,7	98	ND
TS-800-3	0,01	Poliéster/ algodão	5,1	94	ND
TS-800-3	0,03	Nenhuma	1,8	84	ND
TS-800-3	0,03	Vidro	0,8	99	ND

[00141] Acima do limite de detecção de tamanho de Malvern

[00142] Os resultados da Tabela 14 mostram que, sem polímero e sem superfície de rebote 45 mg de removedor de mancha genérico atingiram o amostrador de ar vindo do bocal TS-800-1 e 11,1 mg atingiram o amostrador de ar vindo do bocal TS-800-3. O bocal TS-800-3 produziu mais de um spray tipo jato com menos gotículas na faixa de menos que 60 µm quando comparado com o bocal TS-800-1, que produziu somente gotículas de menos que 60 microns no amostrador de ar. Todas as gotículas foram produzidas em resultado da dispersão de spray inicial do bocal na ausência de uma superfície de rebote.

[00143] Quando uma superfície de rebote estava no local, gotículas que atingiram o amostrador de ar tinham uma distribuição de tamanho bimodal (gotículas de menos que 60 µm do spray inicial e gotículas na faixa de 60 – 300 µm provenientes do evento rebote para o bocal de TS-800-1). Quando a superfície de rebote foi alterada de algodão para poliéster/algodão (65/35) para vidro aumentando assim a dureza de superfície, a distribuição de tamanho bimodal deslocou da condição de

mais peso na fração de tamanho inferior a 60 µm para mais peso na fração de tamanho de 60 – 300 µm. As gotículas foram produzidas em resultado do spray inicial e do evento de rebote, respectivamente.

[00144] Quando a superfície foi trocada de nenhuma superfície para algodão para poliéster/algodão para vidro, a massa de removedor de manchas genérico alcançando o amostrador de ar vindo do bocal TS-88-1 [sic] aumentou de 45 mg para 91,9 mg para 112,5 mg para 166 mg. Estas mudanças de massa estavam qualitativamente de acordo com as mudanças da distribuição bimodal.

[00145] Para o bocal TS-800-3 à medida que a superfície foi alterada de nenhuma superfície, para algodão, para poliéster/algodão, para vidro, a massa de removedor de manchas genérico atingindo o amostrador de ar aumentou de 11,1 mg, para 69,6 mg, para 82,6 mg, para 113,5 mg. Não foram detectadas gotículas pelo Analisador de tamanho de partícula Spraytec Malvern do bocal TS-800-3 porque o tamanho de partícula estava acima do limite do instrumento.

[00146] Quando 0,01% PEO foi adicionado ao removedor de manchas genérico, a massa atingindo o amostrador de ar vinda do bocal TS-800-1 foi reduzida de 92% (nenhuma superfície de rebote), 96% (algodão), 98% (poliéster/algodão), e 95% (vidro) e nenhuma gotícula foi detectada pelo Analisador de tamanho de Partícula Malvern Spraytec. A massa de removedor de manchas genéricas alcançando o amostrador de ar vindo do bocal TS-800-3 foi reduzido em 47% (sem superfície ressaltada), 95% (algodão), 94% (poliéster/algodão) e 94% (vidro). Não foram detectadas gotículas pelo Malvern.

[00147] Dois testes adicionais foram realizados com o bocal TS-800-3, que produz um spray tipo jato, usando 0,03% de polímero PEO, sem superfície de rebote, e para uma superfície de rebote de vidro. Sem superfície de rebote somente 1,8 mg do removedor de manchas genérico atingiram o amostrador de ar quando comparados com 11,1

mg para a amostra contendo 0,01% PEO. Para a superfície de vidro somente 0,8 mg do removedor de manchas genérico atingiu o amostrador de ar quando comparado com 6,9 mg para a amostra contendo 0,01% PEO. Não foram detectadas gotículas pelo Malvern. É importante que mesmo com o modelo de spray mais tipo jato do bocal TS-800-3, comparado com os outros bocais da série TS-800 que produziram modelos de spray mais dispersos, e com a concentração mais alta de PEO para aumentar o jato, a massa de partículas que sofreu rebote da superfície de vidro foi essencialmente zero.

EXEMPLO 8 – ESTABILIDADE DA FORMULAÇÃO DE POLÍMERO

[00148] Para determinar a estabilidade do polímero nas condições de estocagem, valores de viscosidade em alongamento iniciais foram determinados para o polímero adicionado ao removedor de manchas genérico e ao removedor de manchas comercial E contendo 0,01, 0,03 e 0, 1% PEO. Valores de viscosidade em alongamento foram repetidos após estocagem das amostras com polímero em temperatura ambiente por 4,5 meses. Valores de viscosidade em alongamento não foram afetados pela estocagem do polímero no removedor de manchas comercial E, e valores de viscosidade em alongamento foram ligeiramente diminuídos pela estocagem do polímero no removedor de manchas genérico.

[00149] Um versado na técnica está atento a muitas variações dos métodos descritos acima para preparar as composições antinévoa com polímero de alto peso molecular de acordo com a invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Produto de limpeza, caracterizado pelo fato de que compreende uma composição de enzima antinévoa aquosa contendo

a) de 1×10^{-4} a 10% em peso, do peso total da composição de enzima antinévoa aquosa, de um polímero de óxido de polietileno tendo um peso molecular de 1×10^6 a $3,0 \times 10^6$; e

b) de 1×10^{-4} a 10% em peso, do peso total da composição de enzima antinévoa aquosa, de uma ou mais enzimas.

2. Produto de limpeza, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto de limpeza é selecionado no grupo que consiste em detergentes, produtos de limpeza para superfícies duras, e limpadores de tapetes.

3. Produto de limpeza, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda agentes protetores, cofatores ou inibidores de enzimas selecionados do grupo consistindo em propileno glicol, glicerol, sorbitol, sacarose, trealose, formiato de sódio, acetato de sódio, borato de sódio, betaína, sulfato de amônio, citrato de amônio, ureia, cloridrato de guanidina, carbonato de guanidina, sulfamato de guanidina, dióxido de tioureia, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, aminoácidos, glicina, glutamato de sódio, ácido fenilborônico cloreto de cálcio e formiato de cálcio.

4. Produto de limpeza, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um sequestrante de cloro hipoclorito, peróxido de hidrogênio e outros pró-oxidantes selecionados do grupo consistindo em sulfato de amônio, aminoácidos, ácido ascórbico, citrato de sódio e sais de ferro.

5. Produto de limpeza, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a enzima é selecionada de proteases, amilases, celulasas, oxidases, lipases e suas misturas.

6. Método para produção de um produto de limpeza como

definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende

combinar um polímero de óxido de polietileno, como definido na reivindicação 1, com uma enzima, como definida na reivindicação 1, para obter uma composição contendo enzima e polímero, e

combinar a dita composição com uma composição de produto de limpeza para obter o dito produto de limpeza.

7. Uso do produto de limpeza, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, para aplicações de limpeza.

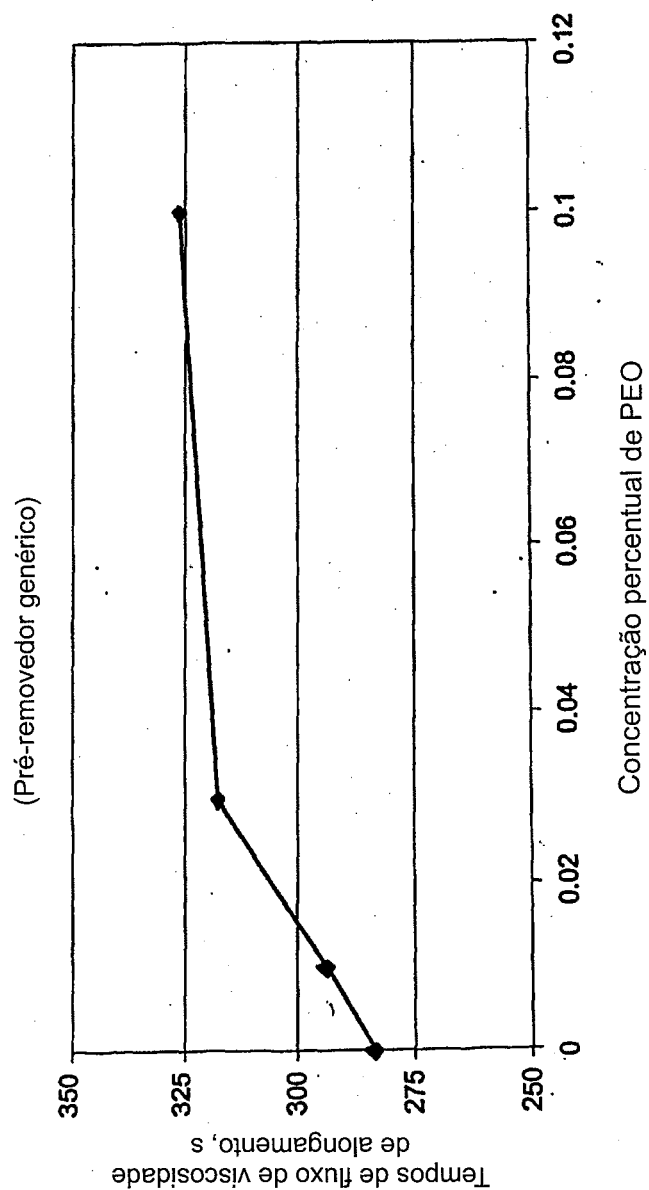


FIG. 1

Handwritten signature and vertical lines.

1/2

2/2

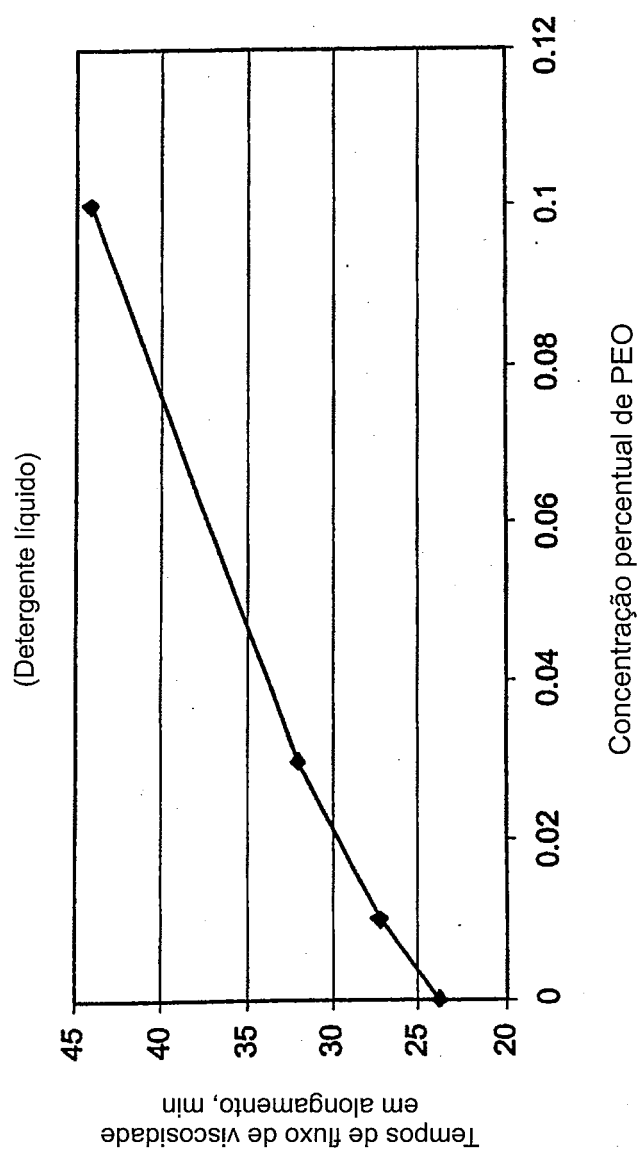


FIG. 2