



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 188**

51 Int. Cl.:

**C11D 1/22** (2006.01)

**C11D 3/10** (2006.01)

**C11D 3/12** (2006.01)

**C11D 3/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08761382 .4**

96 Fecha de presentación : **26.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2167624**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2010**

54 Título: **Composición detergente sólida.**

30 Prioridad: **16.07.2007 IN MU1354/07**  
**19.11.2007 EP 07120954**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.04.2011**

73 Titular/es: **UNILEVER plc.**  
**Unilever House Blackfriars**  
**London Greater London EC4P 4BQ, GB**  
**UNILEVER N.V.**

72 Inventor/es: **Das, Subir, Kumar;**  
**Hibare, Sujitkumar, Suresh;**  
**Joseph, Jojo;**  
**Pramanik, Amitava;**  
**Perincheery, Aravindakshan;**  
**Sarkar, Arpita y**  
**Velayudhan Nair, Gopa, Kumar**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 357 188 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

CAMPO TÉCNICO

La invención se refiere a una composición detergente sólida que comprende un sistema de adyuvante de carbonato.

5 ANTECEDENTES Y TÉCNICA RELACIONADA

Los jabones, que son sales de metales alcalinos de ácidos grasos, se han usado tradicionalmente con el fin del lavado personal. Los jabones también se han usado para lavar la ropa. Cuando se lava la ropa con jabones, la eficacia del lavado es menor cuando se lava en agua dura. Agua dura se refiere a agua que tiene altos niveles de sales de calcio y magnesio disueltas. Los iones calcio y magnesio disueltos reaccionan muy rápidamente con el catión de metal alcalino (sodio o potasio) del jabón, llevando a la formación de jabón de calcio que es insoluble en agua y llevando por tanto a una mala detergencia. Con la llegada de los detergentes sintéticos que son sales de metales alcalinos de ácidos de cadena larga de origen petrolífero, sigue habiendo el mismo problema. Los detergentes sintéticos más populares incluyen alquilbencenosulfonatos lineales, alfa-olefinasulfonatos y alquilsulfatos primarios que pertenecen a la clase de los tensioactivos aniónicos. También se conocen tensioactivos de carácter no iónico, catiónico, anfótero y zwitteriónico.

El rendimiento de limpieza de la mayoría de los tensioactivos sintéticos también se ve afectada por el lavado en agua dura.

En composiciones detergentes se han usado compuestos que reaccionan preferiblemente con los iones calcio y magnesio disueltos presentes en el agua dura, manteniendo de ese modo la alta concentración deseada del detergente en su forma activa. Tales compuestos o mezcla de compuestos se conocen como adyuvantes de detergencia. Adyuvantes de detergencia comúnmente conocidos son fosfatos, silicatos, carbonatos de metales alcalinos y compuestos estructurados como zeolitas. Los carbonatos de metales alcalinos como el carbonato de sodio, denominado comúnmente sosa, son un adyuvante muy económico y ampliamente utilizado en formulaciones detergentes de bajo coste. Los detergentes de alta calidad usan adyuvantes como fosfatos y/o zeolitas dado que tienen mejores propiedades de adyuvancia, pero son más caros. Se ha realizado un trabajo continuo para desarrollar sistemas adyuvantes más eficaces y más rápidos usando materiales menos caros. Además, se cree en gran medida que el uso de fosfatos en detergentes es responsable de la eutrofización de ríos y otras masas de aguas naturales. Por tanto, se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar sistemas adyuvantes más rápidos usando sosa como material de partida principal.

El documento EP 0234818 (Unilever, 1987) da a conocer una composición detergente que contiene: (i) un sistema activo como detergente que comprende una mezcla de (a) un componente activo como detergente no jabonoso aniónico, (b) un componente activo como detergente no iónico, y (c) jabón; (ii) un carbonato de metal alcalino soluble en agua; y (iii) un material de carbonato particulado insoluble en agua que es un cristal de simiente para carbonato de calcio; caracterizada por una combinación específica de razones en peso de los diversos componentes activos como detergente. El sistema de adyuvante en esta publicación es una mezcla de sosa y carbonato de calcio. Se han realizado muchas mejoras a esta tecnología y se han lanzado muchos productos que son mejoras con respecto a esta tecnología básica en la que se usa la combinación de sosa y carbonato de calcio. Los presentes inventores han determinado que los mejores sistemas adyuvantes disponibles en la actualidad que usan carbonato de sodio como el adyuvante básico aún no proporcionan la adyuvancia rápida deseada y existe la posibilidad de mejora en esta tecnología que los consumidores pueden percibir en la limpieza de su ropa lavada o en cuanto a los costes de los productos.

El documento US 7186677 (Henkel, 2007) describe un método para producir gránulos de tensioactivo que tienen una buena solubilidad y densidades aparentes variables que comprende (a) proporcionar una mezcla de ácidos tensioactivos aniónicos y ácidos adyuvantes que tienen una razón en peso de 1:100 a 1:20 de ácido adyuvante con respecto a ácido tensioactivo; y (b) poner en contacto la mezcla con al menos un agente de neutralización sólido. El ácido adyuvante se selecciona de ácido cítrico, tartárico, succínico, malónico, adípico, maleico, fumárico, oxálico, glucónico, nitrilotriacético, aspártico, etilendiaminotetraacético, entre muchos otros ácidos en los que el ácido adyuvante tiene un tamaño de partícula inferior a 200  $\mu\text{m}$ .

El documento US 3.703.772 da a conocer un proceso para secar detergentes en el que se secan disoluciones acuosas de detergentes orgánicos sintéticos sensibles al calor mezclando una disolución de este tipo con un material absorbente finamente dividido, distribuyendo de ese modo la disolución a lo largo de un área mucho mayor, lo que acelera el secado y evita puntos calientes durante el secado, y secando las partículas mixtas de detergente-absorbente-humedad.

El documento US 2.717.243 da a conocer composiciones detergentes de alquilsulfonato que no se apelmazan.

El documento CA 979772 da a conocer composiciones detergentes para el lavado de tela.

También se conoce la sal de magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal y se ha usado en

5 formulaciones detergentes. El documento US 4146551 (Lion, 1979) describe un proceso para producir la sal de magnesio de ácidos sulfónicos y ésteres sulfúricos que comprende la etapa de neutralizar los ácidos sulfónicos y ésteres sulfúricos con una dispersión acuosa que contiene (1) al menos un agente de neutralización seleccionado del grupo que consiste en óxido de magnesio e hidróxido de magnesio y (2) al menos un acelerador de neutralización seleccionado del grupo que consiste en ácido benzoico, ácido cítrico, ácido málico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico y sales solubles en agua de los mismos a un pH no superior a aproximadamente 6. Aunque esta publicación da a conocer el uso de tensioactivos aniónicos a base de magnesio, no enseña la combinación específica de tales tensioactivos con sistemas de adyuvantes seleccionados que proporciona adyuvancia mejorada en agua dura y de ese modo, detergencia mejorada.

10 La patente india IN 204326 (Hindustan Lever Ltd, publicada en 2003) describe una composición de limpieza abrasiva sinérgica que contiene una combinación selectiva de tensioactivos y un proceso para producir la misma. El proceso comprende la neutralización de al menos el 40% del precursor de ácido del tensioactivo aniónico usando al menos un mineral del grupo de las dolomitas y mezclar componentes abrasivos y otros componentes convencionales de manera que la cantidad total de tensioactivo se encuentre entre el 0,5 y el 35% y la cantidad de componentes abrasivos sea del 30-95% y procesar la mezcla de una manera habitual. La dolomita es un mineral que tiene la fórmula química  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Esta publicación de la técnica anterior se refiere a composiciones de limpieza de superficies duras que comprenden sales de calcio-magnesio de tensioactivos aniónicos y no enseña la combinación de sal de magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal con sistemas de adyuvantes selectivos para proporcionar una detergencia mejorada.

20 Es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición detergente sólida que proporciona una limpieza mejorada de telas sucias en comparación con algunas de las composiciones de la técnica anterior en condiciones de agua dura.

25 Es otro objetivo de la presente invención proporcionar una composición detergente sólida que proporciona igual o mejor limpieza de telas sucias a menor coste en comparación con algunas de las composiciones de la técnica anterior, cuando se limpian en condiciones de agua dura.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

Según la presente invención, se proporciona una composición detergente sólida que comprende:

- (i) del 5 al 90% en peso de sal de magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal;
- (ii) del 10 al 70% en peso de un carbonato de metal alcalino soluble en agua;
- 30 (iii) del 3 al 50% en peso de una simiente para precipitar carbonato de calcio; y
- (iv) un coadyuvante opcional que es un ácido dicarboxílico o una sal del mismo.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

35 Los presentes inventores han encontrado que el uso del sistema de adyuvante específico dado a conocer en el documento EP 0234818 junto con un coadyuvante específico proporciona una adyuvancia muy rápida nunca antes lograda con sistemas similares.

40 Además los presentes inventores han determinado que cuando se usa un sistema de adyuvante que comprende un carbonato de metal alcalino soluble en agua y una simiente para precipitar el carbonato de calcio junto con un tensioactivo aniónico específico, concretamente sal de magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal, las propiedades de adyuvancia de este sistema de adyuvante combinadas con las propiedades específicas de este tensioactivo interactúan sinérgicamente para proporcionar una limpieza mejorada de telas sucias especialmente cuando se lavan en agua dura.

45 La composición detergente sólida de la invención comprende sal de magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal (Mg-LAS). La composición detergente sólida preferiblemente está en forma de polvo, gránulo, barra o pastilla. La forma más preferida de la composición detergente es la forma de polvo o gránulo. Cuando la composición detergente está presente en forma de polvo o gránulo, el Mg-LAS en la misma está presente preferiblemente como gránulos en un intervalo de tamaño de partícula mayor de 0,3 mm, más preferiblemente mayor de 0,5 mm, lo más preferiblemente mayor de 1 mm, y de manera óptima en el intervalo de 1 a 2 mm. La composición detergente sólida comprende Mg-LAS en una cantidad en el intervalo del 5% al 90%, preferiblemente del 10% al 50%, lo más preferiblemente del 15% al 35% en peso de la composición detergente.

50 Un proceso adecuado para preparar la forma sólida de Mg-LAS se da a conocer en la solicitud en tramitación junto con la presente 445/MUM/2007 (publicada como WO 2008/107463). El proceso dado a conocer y reivindicado en la misma comprende la etapa de neutralización de ácidos alquilbencenosulfónicos lineales con un álcali a base de magnesio en presencia del 3% al 28% de agua en peso de la mezcla de reacción en una mezcladora de alta cizalladura. Con el proceso anteriormente mencionado, se puede preparar Mg-LAS en muy alta concentración, tan alta como el 90% en formas sólidas como polvo, gránulo o barra extruible. Este proceso tiene la ventaja de que sólo se requieren bajas cantidades de álcali para la neutralización completa. Cantidades preferidas

para la neutralización son desde el 5% hasta el 100% de exceso estequiométrico de álcali a base de magnesio. Álcalis a base de magnesio adecuados son uno o más de carbonato de magnesio, bicarbonato de magnesio, óxido de magnesio, hidroxicarbonato de magnesio o hidróxido de magnesio.

Un aspecto preferido adicional de la composición detergente de la presente invención permite que se recubran los gránulos de Mg-LAS con un polímero soluble en agua. Los polímeros solubles en agua pueden ser poli(óxido de etileno), carboximetilcelulosa de sodio, polivinilpirrolidona, poli(ácido acrílico) o poli(alcohol vinílico), lo más preferiblemente poli(alcohol vinílico). Se pueden adoptar los siguientes procesos para recubrir gránulos de Mg-LAS con polímeros solubles en agua.

El proceso preferido para el recubrimiento de Mg-LAS comprende las etapas de pulverizar una disolución de polímero sobre Mg-LAS en una granuladora de bandeja. El producto pulverizado se puede secar calentando la granuladora de bandeja hasta una alta temperatura, en el intervalo de 60°C a 90°C hasta un contenido en humedad de los gránulos de menos del 10% en peso. Alternativamente, el producto pulverizado se puede transferir a un horno para secarse. También se puede usar un lecho fluidizado para recubrir el polímero con el uso de aire caliente para secar los gránulos hasta el contenido en humedad deseado. La cantidad preferida de recubrimiento de polímero es desde el 0,25% hasta el 5%, más preferiblemente del 0,5% al 2% y lo más preferiblemente del 0,75% al 1,25% en peso de los gránulos de Mg-LAS.

La composición detergente sólida de la invención comprende un carbonato de metal alcalino soluble en agua. El metal alcalino es preferiblemente sodio o potasio, prefiriéndose sodio. Por tanto, el carbonato de metal alcalino más preferido es carbonato de sodio. El carbonato de metal alcalino soluble en agua está presente en una cantidad en el intervalo del 10% al 70%, preferiblemente desde el 15% hasta el 60%, lo más preferiblemente desde el 25% hasta el 50% en peso de la composición detergente sólida.

Otro elemento importante de la composición detergente sólida de la invención es una simiente para precipitar carbonato de calcio. Por simiente para precipitar carbonato de calcio se entiende un compuesto que tiene la capacidad de actuar como simiente para la precipitación de carbonato de calcio en medios acuosos. La simiente para precipitar carbonato de calcio es un material particulado sustancialmente insoluble en agua. Este material particulado insoluble en agua puede estar presente en la composición detergente o se puede generar *in situ* cuando la composición detergente se dispersa en agua. El aspecto más preferido permite que el material particulado sustancialmente insoluble en agua esté presente en la composición detergente. Los ejemplos de simiente para precipitar carbonato de calcio que se genera *in situ* incluyen la generación de óxido de zinc particulado incluyendo zincato de sodio en la composición detergente, la generación de alúmina particulada incluyendo aluminato de sodio o la generación de sílice incluyendo aluminosilicato en la composición detergente. Materiales particulados sustancialmente insolubles en agua adecuados que pueden estar presentes en la composición detergente son sílice, óxido de zinc, óxido de aluminio, óxido de titanio, zeolita, óxido de magnesio o carbonato de calcio. Un material particulado sustancialmente insoluble en agua particularmente preferido es carbonato de calcio. El carbonato de calcio puede ser calcita, o aragonita, lo más preferiblemente calcita. La calcita es preferiblemente calcita de alta área superficial. Preferiblemente, el cristal de simiente de carbonato particulado insoluble en agua tiene un área superficial superior a 20 m<sup>2</sup>/g; más preferiblemente superior a 30 m<sup>2</sup>/g, y lo más preferiblemente superior a 60 m<sup>2</sup>/g. La simiente para precipitar carbonato de calcio está presente en una cantidad en el intervalo del 3% al 50%, más preferiblemente desde el 5% hasta el 40%, lo más preferiblemente desde el 10% hasta el 30% en peso de la composición detergente sólida.

La composición detergente sólida comprende opcional y preferiblemente un coadyuvante que es un ácido dicarboxílico o una sal del mismo. El coadyuvante presente en la composición detergente sólida preferiblemente tiene una solubilidad en agua superior a 1 g/l a 25°C. Ácidos dicarboxílicos preferidos son ácido oxálico, ácido malónico y ácido succínico, siendo lo más preferido ácido oxálico. Las sales preferidas del ácido dicarboxílico son sales de metal alcalino o de amonio, siendo más preferidas las sales de metal alcalino. El coadyuvante más preferido es oxalato de disodio. El coadyuvante preferiblemente está presente en la composición detergente sólida como polvo, es decir en un bajo tamaño de partícula. El tamaño medio de partícula del coadyuvante preferiblemente inferior a 150 micras, más preferiblemente inferior a 75 micras. El coadyuvante preferiblemente está presente en una cantidad en el intervalo del 1% al 20%, más preferiblemente del 5% al 15%, lo más preferiblemente del 5% al 10% en peso de la composición detergente sólida.

La composición detergente sólida de la invención preferiblemente comprende un adyuvante adicional que es silicato de metal alcalino. El silicato de metal alcalino preferiblemente es silicato de sodio o silicato de potasio, más preferiblemente silicato de sodio. El silicato de sodio es un compuesto incoloro de óxidos de sodio y sílice. Tiene un intervalo de fórmula química que varía en el contenido en óxido de sodio (Na<sub>2</sub>O) y dióxido de silicio o sílice (SiO<sub>2</sub>). Es soluble en agua y se prepara haciendo reaccionar sílice (arena) y carbonato de sodio a alta temperatura que oscila desde 1200°C hasta 1400°C. La disolución acuosa de silicato de sodio se denomina vidrio de agua. Los silicatos de sodio que varían en la razón de Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> desde 1:1,6 hasta 1:4 se conocen como silicatos coloidales. Éstos se venden habitualmente como disoluciones acuosas a del 20% al 50%. De los diversos tipos de silicatos de sodio disponibles, el compuesto preferido que se va a usar en la composición de la invención es silicato de sodio neutro. Éste tiene una concentración en agua en el intervalo del 27% - 39% y una razón de Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> en el intervalo de 3,0 a 3,5. El silicato de metal alcalino preferiblemente está presente en del 5% al 50%, más preferiblemente del 12% al 40% en peso de la composición detergente sólida. El uso de la composición detergente sólida en de 2 g/l a 5

g/l del líquido de lavado garantiza de ese modo la presencia de silicato de metal alcalino en de 0,2 g/l a 1 g/l, preferiblemente de 0,5 g/l a 0,8 g/l en el líquido de lavado.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar una composición detergente granular que comprende mezclar gránulos de sal de magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal con polvos de un carbonato de metal alcalino soluble en agua, simiente para precipitar carbonato de calcio y un coadyuvante que es un ácido dicarboxílico o una sal del mismo.

Según un aspecto preferido de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar una composición detergente que comprende las etapas de:

(i) preparar forma granular de sal de magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal (Mg-LAS) mediante neutralización de ácidos alquilbencenosulfónicos lineales con un álcali a base de magnesio en presencia del 3% al 28% de agua en peso de la mezcla de reacción en una mezcladora de alta cizalladura;

(ii) tamizar opcionalmente los gránulos de Mg-LAS hasta un intervalo de superior a 0,3 mm; y

(iii) mezclar dichos gránulos de Mg-LAS con polvo de un carbonato de metal alcalino soluble en agua, simiente para precipitar carbonato de calcio y coadyuvante, que es un ácido dicarboxílico o una sal del mismo.

Se prefiere que los gránulos de Mg-LAS usados en el proceso anterior se recubran con un polímero soluble en agua.

Ahora se ilustrará la invención con respecto a los siguientes ejemplos no limitativos.

#### EJEMPLOS

##### Ejemplos 1 a 4 y ejemplo comparativo A, B

Estos ejemplos ilustran: la cinética de adyuvancia de composiciones detergentes de la invención en comparación con productos convencionales - protocolo de lavado a mano.

Se prepararon diversas composiciones detergentes tal como se muestra en la tabla 1 y se añadieron a agua dura de 48 FH (dureza francesa) usando el protocolo A tal como se describe a continuación. Todas las composiciones detergentes tuvieron una concentración de tensioactivo, en uso, de 0,7 g/l. Se estudió la cinética de adyuvancia midiendo la concentración de  $Ca^{2+}$  en función de FH en diversos puntos de tiempo y los datos se presentan en la tabla 2. El método de determinación de la concentración de  $Ca^{2+}$  se facilita a continuación.

##### **Medición de la concentración de iones calcio**

El método implicaba la valoración con EDTA (sal de disodio de ácido etilendiaminotetraacético) usando EBT (negro de eriocromo - T) como indicador. Se pipetearon aproximadamente 2 ml de la disolución de iones calcio en un matraz Erlenmeyer de 150 ml. Se diluyó la disolución usando 10 ml de agua. A esto se le añadieron 5 ml de tampón amoniaco-cloruro de amonio, pH 10. Se añadieron aproximadamente 35 mg de EBT al 1% en disolución de nitrato de potasio. Se obtuvo un color rojo vino. Se añadió gota a gota una disolución de EDTA normalizada desde una bureta con agitación constante. A medida que se añadía más EDTA el color cambiaba gradualmente de rojo vino a violeta. Se identificó el punto final mediante un cambio de color repentino de violeta a azul. Se calculó la concentración de iones calcio usando la fórmula:

Se calculó la concentración de  $Ca^{2+}$  en función de FH usando la fórmula:

$$\text{Concentración de } Ca^{2+} \text{ en FH} = \frac{\text{concentración de iones } Ca^{2+} \text{ en ppm}}{4}$$

##### **Protocolo A: Protocolo usado para simular lavado a mano**

Se tomó agua de 48 FH y se le añadió la composición detergente y se agitó a mano durante 45 segundos a aproximadamente 70 - 80 rpm. Tras dejar reposar la disolución durante aproximadamente 5 minutos, se agitó la disolución vigorosamente durante aproximadamente 10 segundos. Entonces se extrajeron muestras en los puntos de tiempo deseados usando jeringuillas y se filtraron usando un filtro de jeringuilla en tubos TARSON®. Se usó el filtrado para determinar la concentración de iones  $Ca^{2+}$  tal como se describió anteriormente.

Tabla-1

Ejemplo	Tensioactivo	Tensioactivo, tamaño de partícula, mm	Ceniza de sosa, g/l	HSAC, g/l	STPP, g/l
Ejemplo comparativo A	NaLAS	0,5 - 1	1,4	0,3	0,16
Ejemplo comparativo B	NaLAS	0,5 - 1	1,5	1,0	-
Ejemplo 1	MgLAS	1 - 2	1,5	1,0	-
Ejemplo 2	MgLAS	0,5 - 1	1,5	1,0	-
Ejemplo 3	MgLAS	1 - 2 recubierto con PVA	1,5	1,0	-
Ejemplo 4	MgLAS	de 0,3 a 0,5	1,5	1,0	-

NaLAS es sal de sodio de ácido alquilbencenosulfónico lineal

HSAC: calcita de alta área superficial con área superficial de (20-30) m<sup>2</sup>/g

5 STPP: tripolifosfato de sodio

PVA: poli(alcohol vinílico)

Tabla-2

Ejemplo	FH, tiempo = 5 minutos	FH, tiempo = 10 minutos	FH, tiempo = 30 minutos
Ejemplo comparativo A	24,4,	23,3	19,7
Ejemplo comparativo B	19,1	10,5	8,2
Ejemplo 1	0,25	0,15	0,10
Ejemplo 2	0,30	0,18	0,15
Ejemplo 3	0,28	0,10	0,10
Ejemplo 4	4,50	6,80	6,80

10

Los datos en la tabla-2 indican que las composiciones detergentes de la invención proporcionan una cinética de adyuvancia mucho más rápida en comparación con productos de la técnica anterior.

Ejemplos 5 a 7 y ejemplos comparativos A, B

Estos ejemplos se refieren a la cinética de adyuvancia de composiciones detergentes de la invención en comparación con muestras convencionales (protocolo de lavado a máquina).

Se usaron composiciones del ejemplo comparativo A y B y ejemplo de 5 a 7 tal como se muestra en la tabla-3 a continuación para preparar líquido de lavado que simula el lavado a máquina usando un protocolo B tal como se describe a continuación.

**Protocolo B: (Protocolo usado para simular máquina lavadora)**

Se tomó agua de 48 FH y se le añadió la composición detergente y se agitó usando un agitador superior a aproximadamente 160-170 rpm. Todas las composiciones detergentes tuvieron una concentración de tensioactivo, cuando se utilizaron, de 0,7 g/l. Se continuó la agitación durante un tiempo total de 30 minutos. Se extrajeron muestras en los puntos de tiempos deseados usando jeringuillas y se filtraron usando un filtro de jeringuilla en tubos TARSON®. Se usó el filtrado para determinar la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  tal como se describió anteriormente.

Tabla-3

Ejemplo	Tensioactivo	Tensioactivo, tamaño de partícula, mm	Ceniza de sosa, g/l	HSAC, g/l	STPP, g/l	Oxalato de sodio, g/l
Ejemplo comparativo A	NaLAS	0,5 - 1	1,4	0,3	0,16	-
Ejemplo comparativo B	NaLAS	0,5 - 1	1,5	1,0	-	-
Ejemplo 5	MgLAS	1 - 2	1,5	0,5	-	0,4
Ejemplo 6	MgLAS	0,5 - 1	1,5	0,5	-	0,4
Ejemplo 7	MgLAS	1 - 2; recubierto con PVA	1,5	0,5	-	0,4

En los experimentos anteriores se usó oxalato de sodio en un tamaño de partícula de <0,075 mm.

Los datos de la cinética de adyuvancia en función de FH en diversos puntos de tiempo usando el protocolo B para las composiciones de la tabla-3 se presentan a continuación en la tabla-4.

Tabla-4

Ejemplo	FH, tiempo = 5 minutos	FH, tiempo = 10 minutos	FH, tiempo = 30 minutos
Ejemplo comparativo A	20,0	21,0	20,0
Ejemplo comparativo B	19,7	10,8	9,3
Ejemplo 5	4,69	0,10	0,10
Ejemplo 6	15,4	14,4	8,10
Ejemplo 7	0,30	0,30	0,30

Los datos en la tabla-4 indican qué composiciones detergentes más preferidas (ejemplos 5 y 7) de la invención proporcionan una cinética de adyuvancia mucho más rápida en comparación con composiciones de la técnica anterior.

Ejemplos 8 a 12 y ejemplos comparativos A, B, C

Éstos hacen referencia al rendimiento de limpieza de las composiciones detergentes de la invención en comparación con muestras convencionales.

5 Se usaron composiciones de los ejemplos comparativos A a C y ejemplo de 8 a 12 tal como se muestra en la tabla 5 para lavar diversos controles de prueba usando un protocolo que simula el lavado a mano. Este protocolo C se describe a continuación.

**Protocolo C: (Protocolo de lavado a mano)**

10 Se tomó agua de 48 FH y se le añadió la composición detergente y se agitó a mano a aproximadamente 50-60 rpm durante aproximadamente 45 segundos. Todas las composiciones detergentes tuvieron una concentración de tensioactivo, cuando se utilizaron, de 0,7 g/l. Se dejó reposar la disolución durante 5 minutos tras lo cual se agitó a mano durante 10 segundos. Entonces se añadieron los controles de prueba de tela y se dejaron en remojo durante 10 minutos. Entonces, se lavaron los controles de prueba en un aparato Terg-O-to-Meter a 90 rpm durante 30 minutos. Entonces se aclararon los controles de prueba tres veces a una razón de líquido con respecto a paño de 25 y entonces se secaron. Entonces se midió la reflectancia de los controles. Se tomó el promedio de los  
15 datos de reflectancia en tres controles diferentes.

Tabla-5

Ejemplo	Tensioactivo	Tensioactivo, tamaño de partícula, mm	Ceniza de sosa, g/l	HSAC, g/l	STPP, g/l
Ejemplo comparativo A	NaLAS	0,5 - 1	1,4	0,3	0,16
Ejemplo comparativo B	NaLAS	0,5 - 1	1,5	1,0	-
Ejemplo comparativo C	NaLAS	0,5 - 1	0,89	0,07	1,02
Ejemplo 8	MgLAS	1 - 2	1,5	1,0	-
Ejemplo 9	MgLAS	1 - 2	1,5	0,7	-
Ejemplo 10	MgLAS	0,5 - 1	1,5	0,7	-
Ejemplo 11	MgLAS	0,3 - 0,5	1,5	1,0	
Ejemplo 12	MgLAS	0,3 - 0,5	1,5	0,7	

20 En la tabla-6 se muestran los datos sobre el rendimiento de limpieza de diversos controles de prueba en función de  $\Delta R^*$  con respecto a la reflectancia de los controles de prueba originales. Los controles de prueba originales (sin lavar) usados fueron WFK10D (suciedad compuesta en tela de algodón) tuvo una reflectancia inicial de aproximadamente 45, WFK20D (suciedad compuesta en tela de polialgodón) de aproximadamente 40 y WFK30D (suciedad compuesta en tela de poliéster) de aproximadamente 40.

Tabla-6

Ejemplo	$\Delta R^*$ WFK10D	$\Delta R^*$ WFK20D	$\Delta R^*$ WFK30D
Ejemplo comparativo A	20,0	18,5	17,6



Ejemplo comparativo B	20,0	15,7	17,2
Ejemplo comparativo C	22,2	22,9	20,5
Ejemplo 8	23,6	28,6	22,7
Ejemplo 9	21,3	26,1	21,1
Ejemplo 10	20,2	29,2	23,2
Ejemplo 11	17,8	22,4	20,3
Ejemplo 12	15,2	19,6	22,3

5 Los datos en la tabla-6 indican que las composiciones detergentes de la invención proporcionan limpieza similar en algunos controles de prueba y mejor en la mayoría de los otros controles de prueba en comparación con los productos de la técnica anterior. Los datos también indican que Mg-LAS de mayores tamaños de partícula (ejemplos 8 a 10) proporciona una limpieza infinitamente mejorada. Además, la limpieza de las composiciones preferidas de la invención (ejemplos 8 a 10) proporciona una limpieza similar o mejor en comparación con productos convencionales a base de Na-LAS+STPP más caros.

#### Ejemplos 13 a 16 y ejemplos comparativos A y C

10 Estos ejemplos se refieren al rendimiento de limpieza de composiciones detergentes más preferidas de la invención en comparación con productos convencionales.

Se usaron composiciones de los ejemplos comparativos A y C y ejemplos 13 a 16 tal como se muestra en la tabla-7 para lavar diversos controles de prueba usando el protocolo C tal como se describió anteriormente.

Tabla-7

Ejemplo	Tensioactivo	Tensioactivo, tamaño de partícula, mm	Ceniza de sosa, g/l	HSAC, g/l	STPP, g/l	Ácido oxálico, g/l
Ejemplo comparativo A	NaLAS	0,5 - 1	1,4	0,3	0,16	-
Ejemplo comparativo C	NaLAS	0,5 - 1	0,89	0,07	1,02	-
Ejemplo 13	MgLAS	0,3 - 0,12	1,5	0,5	-	0,42
Ejemplo 14	MgLAS	1 - 2	1,5	0,5	-	0,42
Ejemplo 15	MgLAS	0,5 - 0,3	1,5	0,5	-	0,42
Ejemplo 16	MgLAS	1 - 2	1,5	0,5	-	0,27

15 El tamaño de partícula del ácido oxálico en los experimentos anteriores estaba en el intervalo de tamaño de <0,075 mm.

Los datos sobre el rendimiento de limpieza de diversos controles de prueba en función de  $\Delta R^*$  con respecto a la reflectancia de los controles de prueba originales se muestran en la tabla-8.

Tabla-8

Ejemplo	$\Delta R^*$ WFK10D	$\Delta R^*$ WFK20D	$\Delta R^*$ WFK30D
Ejemplo comparativo A	20,0	18,5	17,6
Ejemplo comparativo C	22,2	22,9	20,5
Ejemplo 13	22,4	22,3	24,2
Ejemplo 14	24,5	26,8	25,2
Ejemplo 15	24,0	26,8	23,3
Ejemplo 16	23,1	27,5	21,6

Los datos en la tabla-8 indican que las composiciones detergentes preferidas de la invención proporcionan limpieza similar o mejor en algunos controles de prueba y una limpieza mucho mejor en la mayoría de los otros controles de prueba en comparación con las muestras de la técnica anterior. Los datos también indican que Mg-LAS a mayores tamaños de partícula >0,5 mm cuando se combinan con coadyuvante como ácido oxálico proporciona una limpieza infinitamente mejorada.

#### Ejemplos 17 y 18 y ejemplo comparativo C

Estos ejemplos se refieren al rendimiento de limpieza de composiciones detergentes más preferidas de la invención en comparación con una muestra convencional.

Se usaron composiciones de los ejemplos comparativos C y ejemplo 17 y 18 tal como se muestra en la tabla 9 para lavar diversos controles de prueba usando un protocolo que simula el lavado a máquina. A continuación se describe este protocolo D:

#### **Protocolo D: (Protocolo de máquina lavadora)**

Se tomó agua de 48 FH en un Terg-O-to-Meter junto con los controles de prueba y se le añadió la composición detergente y se agitó durante aproximadamente 10 minutos a 90 rpm. Todas las composiciones detergentes tuvieron una concentración de tensioactivo, cuando se utilizaron, de 0,7 g/l. Entonces se añadieron los controles de prueba de tela y se dejaron en remojo durante 15 minutos. Después de esto, se hizo funcionar durante 30 minutos a 90 rpm. Entonces se aclararon los controles de prueba tres veces a una razón de líquido con respecto a tela de 25 y entonces se secaron. Entonces se midió la reflectancia de los controles. Se tomó el promedio de los datos de reflectancia en tres controles diferentes. En la tabla-10 se muestran los datos sobre el rendimiento de limpieza de diversos controles de prueba en función de  $\Delta R^*$  con respecto a la reflectancia de los controles de prueba originales. Los controles de prueba originales (sin lavar) usados fueron WFK10D (suciedad compuesta en tela de algodón) tuvo una reflectancia inicial de aproximadamente 45, WFK20D (suciedad compuesta en tela de polialgodón) de aproximadamente 40 y WFK30D (suciedad compuesta en tela de poliéster) de aproximadamente 40.

Tabla-9

Ejemplo	Tensioactivo	Tensioactivo, tamaño de partícula, mm	Ceniza de sosa, g/l	HSAC, g/l	STPP, g/l	Oxalato de disodio, g/l
Ejemplo comparativo C	NaLAS	0,5 - 1	0,89	0,07	1,02	-
Ejemplo 18	MgLAS	1 - 2 recubierto con PVA	1,5	0,5	-	0,40
Ejemplo 19	MgLAS	1 - 2 recubierto con PVA	1,5	0,5	-	0,15

El tamaño de partícula del oxalato de disodio en los experimentos anteriores estaba en el intervalo de tamaño de <0,075 mm.

5 En la tabla-10 se muestran los datos sobre el rendimiento de limpieza de diversos controles de prueba en función de  $\Delta R^*$  con respecto a la reflectancia de los controles de prueba originales.

Tabla-10

Ejemplo	$\Delta R^*$ WFK10D	$\Delta R^*$ WFK20D	$\Delta R^*$ WFK30D
Ejemplo comparativo C	26,3	19,4	20,7
Ejemplo 17	26,5	26,5	24,2
Ejemplo 18	25,1	26,2	25,5

10 Los datos en la tabla-10 indican que composiciones detergentes preferidas de la invención proporcionan mejor limpieza en la mayoría de los controles de prueba en comparación con las composiciones de la técnica anterior.

## REIVINDICACIONES

1.- Una composición detergente sólida que comprende:

(i) del 5% al 90% en peso de la composición detergente de sal de magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal;

5

(ii) del 10 al 70% en peso de la composición detergente de un carbonato de metal alcalino soluble en agua;

(iii) del 3 al 50% en peso de la composición detergente de una simiente para precipitar carbonato de calcio; y

(iv) opcionalmente un coadyuvante que es un ácido dicarboxílico o una sal del mismo.

10

2.- Una composición detergente sólida según la reivindicación 1, en la que la solubilidad en agua de dicho coadyuvante es superior a 1 g/l a 25°C.

3.- Una composición detergente sólida según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que dicho coadyuvante tiene un tamaño medio de partícula inferior a 150 micras.

15

4.- Una composición detergente sólida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho coadyuvante está presente en una cantidad en el intervalo del 1% al 20% en peso de la composición detergente.

5.- Una composición detergente sólida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que está presente sal de magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal como gránulos en un intervalo de tamaño de partícula mayor de 0,3 mm.

20

6.- Una composición detergente sólida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que se recubre la sal de magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal con un polímero soluble en agua.

7.- Una composición detergente sólida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha simiente para precipitar carbonato de calcio es carbonato de calcio con un área superficial mayor de 20 m<sup>2</sup>/g.

8.- Una composición detergente sólida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un adyuvante adicional que es silicato de metal alcalino.

25

9.- Un proceso para preparar una composición detergente granular sólida que comprende mezclar gránulos de sal de magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal con polvos de un carbonato de metal alcalino soluble en agua, una simiente para precipitar carbonato de calcio y un coadyuvante que es un ácido dicarboxílico o una sal del mismo.

10.- Un proceso según la reivindicación 9, que comprende las etapas de:

30

(i) preparar forma granular de sal de magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal (Mg-LAS) mediante neutralización de ácidos alquilbencenosulfónicos lineales con álcali a base de magnesio en presencia del 3 al 28% de agua en peso de la mezcla de reacción en una mezcladora de alta cizalladura;

(ii) opcionalmente tamizar los gránulos de Mg-LAS hasta un intervalo de tamaño mayor de 0,3 mm; y

35

(iii) mezclar dichos gránulos de Mg-LAS con polvo de un carbonato de metal alcalino soluble en agua, la simiente para precipitar el carbonato de calcio y el coadyuvante, que es un ácido dicarboxílico o una sal del mismo.