



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 070**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/37** (2006.01)

**D06L 1/16** (2006.01)

**B08B 3/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03744888 .3**

96 Fecha de presentación : **07.02.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1499775**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2005**

54 Título: **Procedimiento de limpieza.**

30 Prioridad: **22.03.2002 GB 0206724**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.06.2011**

73 Titular/es: **RECKITT BENCKISER N.V.**  
**Siriusdreef 14**  
**2132 WT Hoofddorp, NL**

72 Inventor/es: **Corradini, Fabio y**  
**Kosub, Mike**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 070 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

## Procedimiento de limpieza

La presente invención se refiere a un procedimiento de ablandamiento de agua y/o en el que se inhibe la deposición de las incrustaciones de aguas duras. La invención se refiere en particular a tal procedimiento realizado en un entorno doméstico, en particular en lavadoras. En particular, el procedimiento se refiere al ablandamiento del agua después del lavado principal de una lavadora.

Se sabe que ciertos compuestos metálicos, especialmente compuestos de calcio, cuando están presentes en el agua, presentan un efecto significativo en las propiedades del agua. Por ejemplo, agua "dura" que contiene una carga significativa de compuestos solubles de calcio y magnesio pueden requerir una gran cantidad de jabón o detergente para formar un enjabonado. Se pueden formar fácilmente depósitos incrustados a partir de ese agua, por ejemplo, en el calentamiento o cambio de pH o evaporación. Estas pueden ser incrustaciones, que quedan en una superficie que se ha puesto en contacto con el agua dura. Surgen problemas particulares en máquinas para lavar artículos, tales como máquinas para lavar platos y ropa. En particular pueden quedar incrustaciones y marcas de agua en las superficies de las máquinas así como los artículos lavados en las mismas. Surgen problemas en particular con la incrustación de elementos de calentamiento, que reduce su expectativa de vida y eficacia. Surge un problema más porque pueden quedar marcas de agua en las superficies duras de artículos lavados en el lavavajillas y de hecho se puede encontrar incrustación en la superficie de ropas lavadas en las lavadoras que sea perceptible para la persona que la usa como estimación áspera al tacto.

Ha habido muchas propuestas para la eliminación de iones metálicos de disoluciones acuosas. En el contexto industrial, las propuestas han incluido lechos filtrantes y filtros poliméricos para capturar iones de metales pesados de una disolución acuosa que fluye en un paso. Se dan ejemplos en los documentos EP992238A y GB20869564A. En el contexto doméstico, se pueden añadir composiciones quelantes a una disolución acuosa de lavado y éstas pueden capturar iones metálicos, tales como iones calcio. Se dan ejemplos de composiciones quelantes en el documento EP892040A.

Típicamente en lavadoras se proporcionan composiciones de limpieza que son "construidas" que proporcionan un efecto de ablandamiento del agua y una mejora en la realización del detergente. Además se pueden usar productos (tales como los vendidos con la marca Calgon en Europa) que se añaden en la parte superior de las composiciones de limpieza que tienen un efecto ablandador del agua. El documento JP-A-10219297 describe un ablandador de agua añadido al aclarado para máquinas de lavandería comerciales. Sin embargo, tales composiciones no son eficaces para ablandar el agua en el ciclo de aclarado de lavadoras puesto que tales composiciones son bombeadas fuera de la máquina junto con el agua sucia previamente al ciclo de aclarado.

Los inventores han encontrado que proporcionando un agente de ablandamiento del agua al ciclo de aclarado de una lavadora se pueden encontrar beneficios significativos, tales como la reducción en la cantidad de incrustación y/o marcas de agua. Además hemos encontrado beneficios en la suavidad de los tejidos después del lavado, una reducción en el grado de encogimiento de los tejidos y una reducción en la cantidad de arrugas encontradas en los tejidos después del lavado. Además hemos encontrado que se eliminan mejor las trazas del detergente del lavado principal del tejido en el ciclo de aclarado por adición de un principio activo ablandador de agua en el ciclo de aclarado de la lavadora.

Por lo tanto, los inventores presentan como una característica de la invención un procedimiento de ablandamiento del agua en el lavado principal y en el ciclo de aclarado de una lavadora proporcionando una composición de ablandamiento del agua que consiste esencialmente en:

a) 5 a 90% en peso de al menos un agente de ablandamiento del agua, que comprende un ácido carboxílico parcialmente/completamente neutralizado.

a) 0 a 90% en peso de agua y

a) 0 a 20% en peso de al menos un ingrediente seleccionado de: perfume, agente para ajustar el pH, tampón de pH y conservante

al agua del ciclo de aclarado de la lavadora, en la que la composición de ablandamiento del agua se añade al cajón dispensador de suavizador de los tejidos de la lavadora y en la que se proporciona una primera composición líquida de ablandamiento del agua en el lavado principal y se proporciona una segunda composición de ablandamiento del agua en el ciclo de aclarado de la lavadora.

Preferiblemente, el agente de ablandamiento del agua está presente en una composición, composición que está sustancialmente exenta de tensioactivo y/o lejía.

Se puede prever un número de diferentes técnicas para el suministro de un agente ablandador del agua a una lavadora durante el ciclo de aclarado.

- 5 Se puede usar una técnica simple en una lavadora donde se añade el agente ablandador del agua en el cajón dispensador, normalmente reservado para el acondicionador de tejidos. Alternativamente, se selecciona un ciclo de "mantenimiento del aclarado" en la lavadora, encontrado en la mayoría de las máquinas de manera que el usuario pueda añadir lejía al ciclo de aclarado y se añade directamente agente de ablandamiento del agua al agua del ciclo de aclarado, opcionalmente además de una composición blanqueadora.
- Una técnica más sofisticada proporcionaría la liberación prolongada del principio activo de ablandamiento del agua por el ciclo de lavado y aclarado en un único producto. La liberación retardada del agente de ablandamiento del agua se podía usar de modo que se liberase agente durante el ciclo de aclarado sólo o se liberase sustancialmente la mayoría de la composición (mayor que 50%) en el ciclo de aclarado.
- 10 La liberación retardada o prolongada se puede conseguir de diversas maneras.
- Cada vez es más popular el suministro de composiciones de limpieza y de ablandamiento del agua como composiciones comprimidas, típicamente una pastilla. Estas son convenientes, proporcionando una sola dosis que es fácilmente manipulable.
- 15 Ahora se tiene interés en que las composiciones comprimidas de múltiples regiones puedan proporcionar ventajas tales como liberación prolongada de principio o principios activos o liberación retardada de principio o principios activos de una o más regiones separadas de una composición comprimida. Se puede conseguir liberación retardada o prolongada presionando cada región con diferentes fuerzas o seleccionando diferentes ingredientes, tal como añadiendo disgregantes, para producir la disolución de cada región en momentos diferentes durante el lavado y/o el ciclo de aclarado.
- 20 Los formatos preferidos del producto son:
1. Líquido
    - a. Una composición líquida de ablandamiento del agua en un envase dispensador líquido. Durante el uso se añade la composición líquida de ablandamiento del agua al ciclo principal de lavado y aclarado de la lavadora.
    - 25 b. Dos composiciones líquidas de ablandamiento del agua. Durante su uso se añade una composición al lavado principal y la segunda composición se añade al aclarado. Las dos composiciones líquidas se mantienen o en dos envases dispensadores de líquido separados o en un solo envase dispensador de líquido de doble cámara.
  2. Sólido
    - 30 Una composición sólida de ablandamiento del agua, presentada como un polvo, granulado o pastilla. Durante su uso se añade la misma composición al ciclo de lavado principal y al de aclarado de la lavadora. Alternativamente, se dispensan diferentes composiciones sólidas al ciclo de lavado principal y al de aclarado de la maquina para lavar ropa.
- 35 Las cantidades preferidas de agente ablandador del agua son idealmente 5 a 20% en peso. Hay tres tipos principales de procedimiento de acción para agentes de ablandamiento del agua, descritos más adelante.
- 1) Agentes intercambiadores de iones – tales agentes incluyen aluminosilicatos de metal alcalino (preferiblemente sodio) o cristalinos o amorfos o una mezcla de los dos. Tales aluminosilicatos tienen en general una capacidad de intercambio de iones calcio de al menos 50 mg de CaO por gramo de aluminosilicato, satisfacen una fórmula general:
 

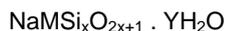
40  $0,8-1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8-6 \text{ SiO}_2$

e incorporan algo de agua. Los aluminosilicatos de sodio preferidos dentro de la fórmula anterior contienen 1,5-3,0 unidades de SiO<sub>2</sub>. Los dos aluminosilicatos amorfo y cristalino se pueden preparar por reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio se describen ampliamente en la bibliografía.

Se describen materiales de carga de la detergencia a base de intercambio de iones aluminosilicato, por ejemplo, en el documento GB 1429143 (Procter & Gamble). Los aluminosilicatos de sodio preferidos de este tipo son las zeolitas conocidas comercialmente disponibles A y X y mezclas de las mismas. También es de interés la zeolita P descrita en el documento EP 384070 (Unilever).

Otra clase de compuestos son los materiales de carga de silicatos de sodio estratificados, tal como se desvela en los documentos US-A-4464839 y US-A-4820439 y también referidos en el documento EP-A-551375.

50 Estos materiales se definen en el documento US-A-4820439 como que son estratificado, cristalino, de la fórmula general



en la que:

M indica sodio o hidrógeno,

x es de 1,9 a 4 e y es de 0 a 20.

5 Las referencias de la bibliografía citadas que describen la preparación de tales materiales incluyen Glastechn. Ber. 37,194-200 (1.964), Zeitschrift für Kristallogr. 129, 396-404 (1.969), Bull. Soc. Franc. Min. Crist., 95, 371-382 (1.972) y Amer. Mineral, 62, 763-771 (1.977). Estos materiales también actúan eliminando iones calcio y magnesio del agua, también se recubren sales de cinc que se ha demostrado también que son eficaces agentes de ablandamiento del agua.

10 2) Agentes de captura de iones – agentes que evitan que iones metálicos formen sales insolubles o reaccionen con tensioactivos, tales como polifosfato, policarboxilatos monoméricos, tales como ácido cítrico o sales del mismo, polímeros de policarboxilato, tales como poliácridatos, copolímeros acrílico/maleico y fosfonatos acrílicos, AEDT, alginas, alginatos. Se prefieren especialmente heptonatos/glucoheptonatos y gluconatos.

15 3) Agentes antinucleación – agentes que evitan el crecimiento de cristales simiente, tales como polímeros de policarboxilato, tales como poliácridatos, copolímeros acrílico/ácido maleico y fosfonatos y sulfonatos acrílicos. Dichos polímeros también pueden actuar como agentes de captura de iones también. Se prefieren especialmente fosfonatos y policarboxilatos no iónicos, tales como citratos.

20 Los agentes de ablandamiento del agua preferidos son solubles en agua e incluyen los siguientes polímeros de policarboxilato, tales como poliácridatos, copolímeros acrílico/ácido maleico y fosfonatos acrílicos; policarboxilatos monoméricos tales como citratos; heptonatos; glucoheptonatos; gluconatos; oxidisuccinatos; glicerol mono- di- y trisuccinatos; carboximetiloxisuccinatos; carboximetiloximalonatos; dipicolinatos; hidroxietiliminodiacetatos; fosfonatos; iminodisuccinatos; poli(ácidos aspárticos); BHT; estabilizantes de fosfonato tales como, ácido dietilentriaminopenta (metileno-fosfónico y su correspondiente sal de pentasodio disponible bajo los nombres comerciales Dequest 2060 y Dequest 2066 Monsanto Chemical Co), DTPMP y DTPMA (Dequest 2010) y HEDP.

25 Preferiblemente, el agente de ablandamiento del agua soluble en agua es un ácido carboxílico neutralizado o parcialmente neutralizado, tal como ácido cítrico, ácido succínico o ácido maleico y/o un poli(ácido carboxílico) neutralizado o parcialmente neutralizado, tal como un poliácridato de M<sub>p</sub>: 4.000-8.000 (tal como Acusol 445N (Rohm & Haas) CAS REG Nr. 66019-18-9 o Sokalan de BASF) y/o gluconatos o poliaspartatos o heptonatos (tales como Crodaquest series por Croda).

30 La invención se describirá ahora, mediante realización, con referencia a los siguientes ejemplos.

#### **Composición líquida**

35 Una disolución acuosa no espesada que contiene, como principios activos, 5 a 60% en peso de una mezcla de citrato/ácido cítrico y 5 a 60% en peso de heptonato de sodio. Esta disolución se puede dosificar en cantidades iguales (10 a 100 ml, idealmente 10 a 70 ml) en el lavado principal, con un detergente de lavado y en el compartimento del suavizador de tejidos. Un perfume es un ingrediente adicional preferido en la composición. Principios activos ablandadores del agua adicionales que se pueden añadir son 0,1 a 20% en peso de un fosfato, polifosfonato o una mezcla de los mismos.

#### **Composición sólida**

40 Un polvo que contiene, como principios activos, 5 a 60% en peso de una mezcla de citrato/ácido cítrico, 5 a 60% en peso de heptonato de sodio y opcionalmente, 0,1 a 20% en peso de un fosfato, polifosfonato o una mezcla de los mismos.

#### **Botella de doble cámara**

45 Dos composiciones líquidas de ablandamiento del agua en el formato de una botella de doble cámara (o dos botellas unidas o envasadas juntas).

- Una cámara/botella con una composición ablandadora del agua, concentrada, como un gel espeso, dosificada junto con un detergente de lavado en el lavado principal, que se dosifica de 10 a 100 ml, idealmente 10 a 70 ml. El gel es un poliácridato líquido puro, tal como uno de los productos bajo la marca Acusol (Rohm & Haas). Estos polímeros están disponibles como una disolución acuosa espesa (normalmente 40-50% en peso) Siendo el agente de ablandamiento del agua 10 a 30% en peso de un homo o copolímero de poli(ácido acrílico) neutralizado (completamente o parcialmente) con una base inorgánica y 5 a 20% en peso de ácido cítrico neutralizado (completamente o parcialmente) con una base inorgánica. Siendo la parte restante de la composición, opcionalmente, ingredientes adicionales, tales como perfume, tinte, etc.

- La segunda cámara/botella tiene una disolución acuosa no espesada que contiene, como un principio activo, 5 a 60% en peso de una mezcla de citrato/ácido cítrico. Se debe dosificar en el compartimento de suavizador de tejidos. Un ingrediente adicional preferido en la composición es un perfume.

5 Principios activos adicionales que se pueden añadir son 0,1 a 20% en peso de un fosfato, polifosfonato o una mezcla de los mismos.

**Aditivo de aclarado**

La fórmula del citrato descrita anteriormente en la segunda cámara/botella se puede usar como un aditivo de aclarado.

**Resultados**

10 a) Incrustación en el calentamiento de elementos y tejido Fabio me puede enviar el protocolo para este exp., véase a continuación (Ensayo de Arrugas)

15 Se lavaron muestras de algodón estándar (WFK 10A) con (a) detergente solo (Dash Essential-Italia) y (b) detergente + 16 ml de una composición de ablandamiento del agua (100% Acusol 445, que es una disolución acuosa al 48% de poli(ácido acrílico) neutralizado parcialmente) añadido al lavado principal y 35 ml de una composición de ablandamiento del agua (9% de ácido cítrico/31,2% citrato trisódico bihidratado/59,8% agua) añadidos al ciclo de aclarado de una máquina Siemens Siwamat 5020 ajustada a 60°C y se lavaron 24 veces con una dureza del agua ajustada de 43°FH.

	Ejemplo Comparativo		Ejemplo
Detergente	Dash® Essential (a)	Dash® Essential	Dash® Essential (b)
(dosis)	236 g	236 g	168 g
Aditivo		(*)	Acusol® en Lavado Principal (16 ml) y disolución de citrato/cítrico (35 ml) en el último aclarado
Incr. Elemento Calentamiento (mg)	1.010	90	30
Cenizas de lavandería % a 550°C Empa 221	11,35	1,05	2,95
Cenizas de lavandería % a 550°C Wfk 10A	9,52	1,34	1,33
Cenizas de lavandería % a 550°C Honey Comb	6,1	0,6	0,79

20 El Lavado Principal y el Aclarado con agua de dureza 43°FH excepto (\*) en el caso en que el ciclo de aclarado fuera con agua desionizada.

**Ensayo de Arrugas**

Se analizó la presencia de arrugas en las muestras de algodón ensayas anteriormente. Los resultados se muestran en la Fig.1.

**REIVINDICACIONES**

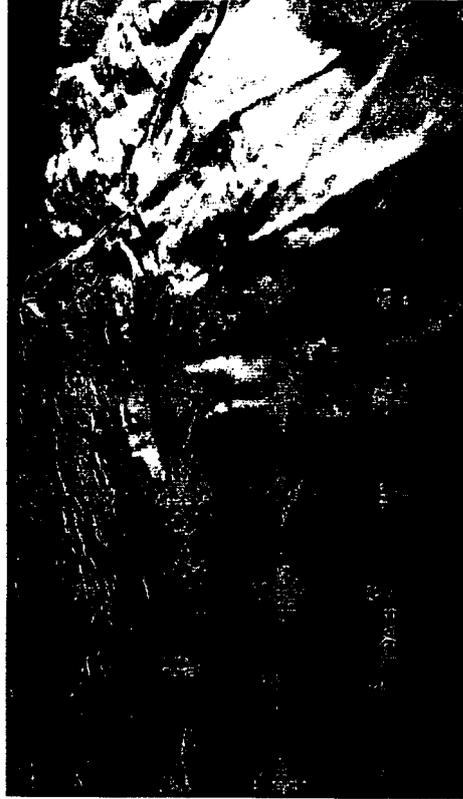
1. Un procedimiento para ablandamiento del agua en el lavado principal y en el ciclo de aclarado de una lavadora de ropa proporcionando una composición de ablandamiento del agua que consiste esencialmente en:

- 5
- a) 5 a 90% en peso de al menos un agente de ablandamiento del agua, que comprende un ácido carboxílico parcial/completamente neutralizado.
  - b) 0 a 90% en peso de agua y
  - c) 0 a 20% en peso de al menos un ingrediente seleccionado de: perfume, agente para ajustar el pH, tampón de pH y conservante

10 al agua del ciclo de aclarado de la lavadora, en el que la composición de ablandamiento del agua se añade al cajón dispensador de suavizador de tejidos de la lavadora y en el que se proporciona una primera composición líquida de ablandamiento del agua en el lavado principal y se proporciona una segunda composición de ablandamiento del agua al ciclo de aclarado de la lavadora.

15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente de ablandamiento del agua es soluble en agua y se selecciona de: polímeros de policarboxilato, tales como poliacrilatos, copolímeros acrílico/ácido maleico y fosfonatos acrílicos; policarboxilatos monoméricos tales como citratos; heptonatos; glucoheptonatos; gluconatos; oxidisuccinatos; glicerol mono- di- y trisuccinatos; carboximetiloxisuccinatos; carboximetiloximalonatos; dipicolinatos; hidroxietiliminodiacetatos; iminodisuccinatos y poli(ácidos aspárticos).

20 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el agente de ablandamiento del agua está en una composición líquida.



(b)



(a)

Figura 1