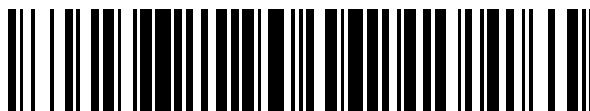


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 433**

51 Int. Cl.:  
**C02F 5/14** (2006.01) **C02F 5/10** (2006.01)  
**C11D 3/10** (2006.01) **C02F 5/12** (2006.01)  
**C11D 3/12** (2006.01)  
**C11D 3/33** (2006.01)  
**C11D 3/36** (2006.01)  
**C11D 7/12** (2006.01)  
**C11D 7/32** (2006.01)  
**C11D 7/36** (2006.01)  
**C02F 1/52** (2006.01)  
**C02F 1/68** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08862833 .4**  
96 Fecha de presentación: **02.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2231531**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2010**

54 Título: **Sistema adyuvante para una composición detergente**

30 Prioridad:  
**14.12.2007 IN MU24582007**  
**13.03.2008 EP 08152685**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.07.2012**

73 Titular/es:  
**UNILEVER N.V.**  
**WEENA 455**  
**3013 AL ROTTERDAM, NL**

72 Inventor/es:  
**BANDYOPADHYAY, Sayan;**  
**DAS, Subir Kumar y**  
**SARKAR, Arpita**

74 Agente/Representante:  
**Linage González, Rafael**

ES 2 385 433 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

Sistema adyuvante para una composición detergente

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un método para el ablandamiento de agua dura. La invención se refiere más particularmente a un método más eficaz para la adyuvancia de agua dura para aplicaciones de limpieza y a una composición adyuvante para su incorporación en una composición detergente. La invención también se refiere a una composición detergente sólida que comprende la composición adyuvante de la invención que proporciona una mejor detergencia especialmente cuando se lavan materiales textiles sucios en agua dura.

**Antecedentes y técnica anterior**

15 La invención se refiere al ablandamiento de agua dura. Esta invención puede usarse para cualquier aplicación en la que se desea agua blanda pero es particularmente aplicable en ablandamiento de agua para lavar ropa, en la que el ablandamiento se denomina adyuvancia. Los jabones, que son sales de metales alcalinos de ácidos grasos, se han usado para lavar ropa. Cuando se lava ropa con jabones, la eficacia del lavado es menor cuando se lava en agua dura, es decir agua que tiene altos niveles de sales de calcio y magnesio disueltas. Los iones de calcio y magnesio disueltos reaccionan muy rápidamente con el catión de metal alcalino (sodio o potasio) del jabón conduciendo a la formación de jabón de calcio y magnesio que es insoluble en agua y por tanto lavar en agua dura proporciona una escasa limpieza. Con la llegada de detergentes sintéticos que son sales de metales alcalinos de ácidos sintéticos de cadena larga obtenidos del petróleo, permanece el mismo problema. Los detergentes sintéticos populares son alquilbencenosulfonatos lineales, alfa-olefinasulfonatos, y alquilsulfatos primarios que pertenecen a la clase de 20 tensioactivos aniónicos. También se conocen tensioactivos de carácter no iónico, catiónico, anfótero y zwitteriónico. La ropa sucia, cuando se lava con tensioactivos sintéticos en agua dura, también proporciona una escasa limpieza en comparación con la limpieza con agua más blanda.

Los compuestos que reaccionan preferentemente con los iones de calcio y magnesio disueltos presentes en el agua dura, conocidos como adyuvantes de detergencia, se han usado en composiciones detergentes. Los adyuvantes de detergencia conocidos comúnmente son carbonatos de metal alcalino, silicatos, fosfatos y compuestos estructurados tales como zeolitas. El carbonato de sodio también conocido como ceniza de sosa es un adyuvante barato y ampliamente usado en formulaciones detergentes. Los detergentes de primera calidad usan adyuvantes como fosfatos y/o zeolitas puesto que tienen mejores propiedades adyuvantes pero son más caros. Ha habido un trabajo continuo para desarrollar sistemas adyuvantes cada vez más eficaces y más rápidos que usen materiales menos caros. Adicionalmente, muchos creen que el uso de fosfatos en detergentes es responsable de la eutrofización de ríos y otros sistemas de aguas naturales. Por tanto, se ha puesto mucho esfuerzo en desarrollar sistemas adyuvantes más rápidos y/o más eficaces utilizando carbonato de sodio como materia prima principal.

40 El documento US 5496376 (Church & Dwight, 1996) da a conocer una composición detergente para el lavado de ropa en la que el contenido de sólidos comprende un tensioactivo activo, al menos el 70% en peso de un carbonato alcalino soluble en agua, por ejemplo, carbonato de sodio, y, una cantidad minoritaria, por ejemplo, aproximadamente del 0,05 al 5% en peso de un policarboxilato polimérico, por ejemplo un polímero de ácido acrílico, basándose en el peso total de sólidos en la composición, estando el policarboxilato polimérico en una forma tal que su liberación completa en el agua de lavado se retarda hasta al menos aproximadamente 60 segundos tras la disolución completa del carbonato alcalino. La adyuvancia proporcionada por la composición de la patente mencionada anteriormente no proporciona la rápida adyuvancia posible con los adyuvantes disponibles actualmente, y los formuladores de detergentes siempre están buscando proporcionar mejoras en esta tecnología.

50 El documento US 5980580 (Kao, 1999) describe un método de limpieza y una composición detergente que comprende partículas que pueden ejercer un efecto alcalinizante retardado en líquido de lavado, y que pueden aumentar el pH del líquido de lavado después de que la dureza de agua del líquido de lavado comienza a disminuir, en los que el detergente proporciona un valor de pH al líquido de lavado de 10,6 o mayor a 25°C, según se mide cuando no hay prendas de ropa presentes en el líquido de lavado. Los presentes inventores han determinado que este método y composición no son suficientes para provocar una mejora en el rendimiento de limpieza, en comparación con lo mejor disponible en la técnica actual.

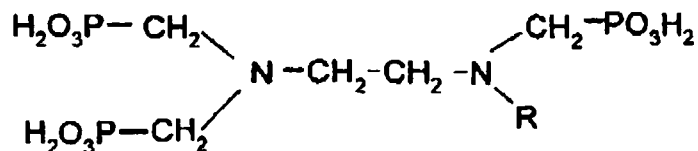
60 El documento WO 93/22411 da a conocer una composición de limpieza para el lavado de ropa que comprende un sistema adyuvante para el ablandamiento de agua que comprende carbonato de sodio, una simiente para precipitar carbonato de calcio, concretamente calcita, y un secuestrante inmovilizado sobre un medio de soporte sólido de gran área superficial.

65 Por tanto, los métodos de ablandamiento conocidos y disponibles en el presente estado de la técnica no pueden reducir la dureza del agua tan rápido como sería necesario para provocar una utilización más eficaz del tensioactivo y de este modo provocar una mejor limpieza de materiales textiles sucios. Los presentes inventores han determinado que cuando se usan un carbonato de metal alcalino soluble en agua y una simiente para precipitar

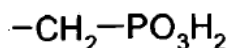


entonces el compuesto es ácido dietilentriaminapentaacético.

Los ácidos aminopolifosfónicos son compuestos que tienen la fórmula:

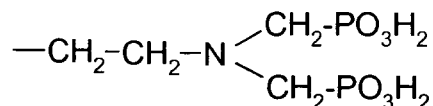


En la fórmula anterior, cuando R es



entonces el compuesto es ácido etilendiaminatetrametilfosfónico. Este compuesto está disponible con el nombre comercial DEQUEST 204™.

En la fórmula anterior cuando R es



entonces el compuesto es ácido dietilentriaminapentametilfosfónico. Este compuesto está disponible con el nombre comercial DEQUEST 206™.

El ácido nitrilotriacético tiene la fórmula química  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$  y también se conoce como ácido aminotriacético.

Preferiblemente no más del 10%, adicionalmente más preferiblemente no más del 5% del secuestrante se disuelve en el agua en los primeros 30 segundos, más preferiblemente en los primeros 45 segundos después de disolver/dispersar el carbonato de metal alcalino soluble en agua y dicha simiente para precipitar carbonato de calcio en el agua. También es posible que el secuestrante se añada manualmente o mediante el uso de máquinas al líquido de lavado sólo después de 30 segundos desde la disolución del carbonato de metal alcalino soluble en agua y dicha simiente para precipitar carbonato de calcio. Ejemplos de secuestrantes adecuados son sal de sodio o potasio de ácido etilendiaminatetraacético, ácido dietilentriaminapentaacético, ácido etilendiaminatetrametilfosfónico o ácido dietilentriaminapentametilfosfónico.

El método de la invención funciona mejor cuando se añade el secuestrante al líquido de lavado que contienen las prendas de ropa sucias en una cantidad tal que la concentración final del mismo está en el intervalo de 2 a 100 ppm, preferiblemente desde 10 hasta 75 ppm, adicionalmente más preferiblemente desde 25 hasta 50 ppm en peso del líquido de lavado.

El método de la invención requiere disolver un carbonato de metal alcalino soluble en agua en el agua usada para la limpieza de materiales textiles sucios. El metal alcalino es preferiblemente sodio o potasio, prefiriéndose sodio. Por tanto, el carbonato de metal alcalino más preferido es el carbonato de sodio. El método de la invención funciona de la mejor manera cuando el carbonato de metal alcalino soluble en agua se disuelve en agua a una concentración en el intervalo de 0,3 a 2 gramos por litro (g/l), preferiblemente desde 0,5 hasta 1,5 g/l, más preferiblemente desde 0,8 hasta 1,2 g/l.

El método de la invención requiere disolver/dispersar una simiente para precipitar carbonato de calcio en el agua usada para la limpieza de los materiales textiles sucios. Por simiente para precipitar carbonato de calcio se entiende un compuesto que tiene la capacidad de actuar como una 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 adyuvante/composición detergente o generarse *in situ* cuando se dispersa la composición adyuvante/composición detergente en agua. El aspecto más preferido proporciona que el material particulado sustancialmente insoluble en agua esté presente en la composición adyuvante/composición detergente. Los ejemplos de simiente para precipitar carbonato de calcio que se genera *in situ* incluyen la generación de óxido de zinc particulado mediante la inclusión de zincato de sodio en la composición detergente, la generación de alúmina particulada mediante la inclusión de aluminato de sodio o la generación de sílice mediante la inclusión de silicato de aluminio en la composición detergente. Materiales particulados sustancialmente insolubles en agua adecuados que pueden estar presentes en la composición adyuvante/composición detergente son sílice, óxido de zinc, óxido de aluminio, óxido de titanio,

zeolita, óxido de magnesio o carbonato de calcio. 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 gran área superficial. Preferiblemente, el cristal simiente de carbonato particulado insoluble en agua tiene un área superficial mayor que 18 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente mayor que 30 m<sup>2</sup>/g, lo más preferiblemente mayor que 60 m<sup>2</sup>/g. El método funciona mejor cuando la simiente para precipitar carbonato de calcio se dispersa en agua a una concentración en el intervalo de 0,1 a 1 g/l, preferiblemente desde 0,3 hasta 0,8 g/l, adicionalmente más preferiblemente desde 0,4 hasta 0,6 g/l.

El método de la invención garantiza que la concentración de iones Ca<sup>2+</sup> en el agua dura de entrada disminuye desde aproximadamente 200 ppm hasta menos de 0,75 ppm en menos de un minuto, y en condiciones óptimas hasta menos de 0,3 ppm en menos de un minuto. El método de la invención tiene la ventaja de que permite el uso de significativamente menos cantidad de adyuvantes convencionales como el carbonato soluble en agua y la simiente para precipitar carbonato de calcio. Por tanto, el método también permite reducir la incrustación del material textil durante el lavado. Según un aspecto preferido de la presente invención, se proporciona un método de limpieza de un material textil que comprende poner en contacto el material textil sucio con agua que se ha adyuvado mediante el método de la invención, comprendiendo el agua adicionalmente un tensioactivo. El tensioactivo es cualquier tensioactivo conocido y usado para la aplicación de limpieza. Los tensioactivos pueden ser de tipo aniónico, no iónico, catiónico, anfótero y zwitteriónico. Los más adecuados son los tipos ampliamente disponibles y baratos, por ejemplo tensioactivos aniónicos. Detergentes sintéticos aniónicos adecuados son alquilbencenosulfonatos lineales, alfa-olefinasulfonatos y alquilsulfatos primarios. Los alquilbencenosulfonatos lineales (LAS) son idealmente adecuados ya que son los que están disponibles de manera más amplia y barata y tienen muy buena acción tensioactiva. Pueden usarse sales de sodio o magnesio de ácidos LAS. El método de la invención funciona mejor cuando el tensioactivo se suministra de modo retardado con respecto al carbonato de metal alcalino soluble en agua y la simiente para precipitar carbonato de calcio. Se prefiere que el tensioactivo esté en estado disuelto en de 15 a 600 segundos, más preferiblemente de 30 a 480 segundos, adicionalmente más preferiblemente de 45 a 300 segundos después de haber adyuvado el agua mediante el método de la invención. Con respecto a esto, los presentes inventores prefieren que el tensioactivo sea sal de magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición adyuvante para su uso en una composición detergente que comprende (i) un carbonato de metal alcalino soluble en agua; (ii) una simiente para precipitar carbonato de calcio; y (iii) un secuestrante seleccionado de ácido aminopolicarboxílico, ácido aminopolifosfónico, ácido nitrilotriacético o sales de los mismos en la que dicho secuestrante está presente en una forma de liberación retardada de tal manera que cuando la composición adyuvante se dispersa en agua, se produce la disolución sustancial del secuestrante en agua al menos 30 segundos tras la adición de dicha composición adyuvante al agua. En un modo preferido, la composición adyuvante garantiza que se produce la disolución sustancial del secuestrante en agua 45 segundos tras la adición de la composición adyuvante al agua. Se logra la disolución retardada del secuestrante formulando la composición adyuvante con gránulos del secuestrante que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 1,7 mm. Los secuestrantes más adecuados en la composición adyuvante de la invención son sal de disodio de ácido etilendiaminatetraacético (EDTA) o sal de trisodio de ácido dietilentiainapentaacético (DTPA). El secuestrante está presente preferiblemente en del 0,2 al 5%, preferiblemente desde el 0,4 hasta el 2%, más preferiblemente desde el 0,5 hasta el 1% en peso de la composición adyuvante.

La composición adyuvante de la invención comprende preferiblemente carbonato de metal alcalino en el intervalo del 10 al 90% en peso de la composición adyuvante. La composición adyuvante de la invención comprende preferiblemente la simiente para precipitar carbonato de calcio en el intervalo del 5 al 50% en peso de la composición adyuvante.

Los secuestrantes preferidos son sales de disodio de EDTA o sales de trisodio de DTPA. El tamaño de partícula preferido de los secuestrantes está en el intervalo de 0,85 a 1,7 mm. El tamaño de partícula en este intervalo puede prepararse mediante granulación de polvos finos de estas sales. En el caso de sal de disodio de EDTA, el procedimiento de granulación fue tal como sigue:

Se tomó polvo fino de sales de disodio de EDTA en un granulador de disco. Se pulverizó una cantidad de agua adecuada sobre las sales con el granulador en rotación. La cantidad adecuada de agua estaba en el intervalo del 2-3% en peso. Se hizo funcionar el granulador durante aproximadamente de 5 a 10 minutos para formar los gránulos. Entonces se secaron los gránulos en un secador adecuado. Se tamizaron los gránulos hasta un tamaño deseado.

En el caso de DTPA, se encontró que la sal de trisodio era la más adecuada para su incorporación en una composición adyuvante/composición detergente. Se encontró que las sales de metales alcalinos superiores estaban en estado líquido y eran difíciles de incorporar a sistemas sólidos. Por tanto, el procedimiento para la preparación de gránulos implicó tomar la forma ácida de DTPA en un granulador de disco. Se pulverizó la cantidad adecuada de agua (aproximadamente del 5 -6% en peso) sobre el sólido con el granulador en rotación. Se añadió carbonato de sodio en ligero exceso de la cantidad estequiométrica cuidadosamente calculada para formar la sal de trisodio para garantizar la conversión total en sal de trisodio. Se hizo funcionar el granulador durante aproximadamente de 5 a 10 minutos para formar los gránulos. Entonces se secaron los gránulos en un secador adecuado. Se tamizaron los

gránulos hasta un tamaño deseado.

Según todavía otro aspecto de la invención, se proporciona una composición detergente que comprende la composición adyuvante de la invención y un tensioactivo. La composición adyuvante está presente preferiblemente en una cantidad en el intervalo del 5 al 80% en peso de la composición detergente. El tensioactivo está presente preferiblemente en del 5 al 90%, preferiblemente del 10 al 50%, más preferiblemente del 15 al 35% en peso de la composición detergente. Tensioactivos adecuados son sal de sodio o magnesio de ácido alquilbencenosulfónico lineal, prefiriéndose sal de magnesio. La composición detergente está preferiblemente en forma sólida, por ejemplo en forma de polvo, gránulo, barra o pastilla. La forma más preferida de la composición detergente es la forma de polvo o gránulo. Cuando se usa sal de magnesio de LAS en forma de gránulo de la composición detergente, está presente preferiblemente como gránulos en el intervalo de tamaño de 0,3 mm a 2 mm, más preferiblemente en el intervalo de tamaño de 0,5 a 2 mm.

El carbonato de metal alcalino soluble en agua está presente preferiblemente en del 10 al 70%, más preferiblemente del 15 al 60%, y adicionalmente más preferiblemente del 25 al 50% en peso de la composición detergente. La simiente para precipitar carbonato de calcio está presente preferiblemente 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.

La invención se ilustrará ahora con respecto a los siguientes ejemplos no limitativos.

### Ejemplos

#### Adyuvancia de varios sistemas adyuvantes según la invención (ejemplos 1, 2) y fuera de la invención (A a D)

Se llevaron a cabo experimentos con las diversas composiciones adyuvantes tal como se muestra en la tabla 1, según el siguiente procedimiento para estudiar la eficacia de adyuvancia.

Se tomaron 100 cc de agua dura de 48 FH, es decir que tiene 196 ppm de iones  $Ca^{2+}$ , en un vaso de precipitados de vidrio. A esta disolución se le añadieron diversas combinaciones de materiales adyuvantes (carbonato de sodio y calcita). En todos los experimentos, es decir tanto cuando se añadió el secuestrante como una disolución y como gránulos, todos ellos, a saber carbonato de sodio, calcita y el secuestrante, se añadieron juntos. Se agitó la disolución durante 30 s usando una varilla de vidrio. Se retiró una muestra con la ayuda una jeringa 60 segundos tras la adición de los adyuvantes, y se filtró a través de un microfiltro dentro de un matraz cónico (2 cc). Se determinó la concentración de iones  $Ca^{2+}$  mediante valoración con EDTA tal como se muestra a continuación:

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

El método implicó la valoración con EDTA (sal de disodio de ácido etilendiaminatetraacético) usando EBT (negro de eriocromo - T) como indicador. Se pipetearon aproximadamente 2 ml de la disolución de iones de calcio en un matraz cónico de 150 ml. Se diluyó la disolución usando aproximadamente 10 ml de agua. A esto se le añadieron 5 ml de tampón de amoniaco-cloruro de amonio pH 10. Se añadieron aproximadamente 35 mg de disolución de EDTA al 1% en nitrato de potasio. Se obtuvo un color rojo granate. 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 cambió gradualmente de rojo granate a violeta. Se identificó el punto final mediante un cambio de color repentino de violeta a azul. Se calculó la concentración de iones de calcio usando la fórmula:

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

Concentración de iones  $Ca^{2+}$  = vol. de EDTA \* concentración de EDTA/vol. de disolución de calcio tomada.

Concentración de iones  $Ca^{2+}$  en FH = (concentración de iones  $Ca^{2+}$  en ppm)/4

En la tabla siguiente, EDTA se refiere a sal de disodio de ácido etilendiaminatetraacético. DTPA se refiere a sal de trisodio de ácido dietilentriaminapentaacético.

Cuando se usaron gránulos de EDTA, el tamaño de partícula estaba en el intervalo de 0,5 a 1,7 mm. Cuando se usaron gránulos de DTPA, el tamaño de partícula estaba en el intervalo de 0,5 a 1,7 mm.

Tabla - 1

Ej.	Carbonato de sodio, g/l	Calcita, g/l	Secuestrante	Secuestrante, ppm	Forma del secuestrante	Retardo, segundos	[ $Ca^{2+}$ ] ppm
A	1,5	0,75	-	-	-	-	5,20
B	1,5	0,50	-	-	-	-	4,80

## ES 2 385 433 T3

C	1,5	0,50	EDTA	30	Disolución	-	4,40
1	1,5	0,50	EDTA	50	Gránulos	-	0,28
D	1,5	0,50	DTPA	50	Disolución	-	6,00
2	1,5	0,50	DTPA	50	Gránulos	-	0,68

Los datos en la tabla 1 indican que la adyuvancia es más rápida y mejor cuando se usa una composición adyuvante o un método de adyuvancia según la invención en comparación con los ejemplos fuera de la invención.

5 Efecto del tamaño de partícula sobre la adyuvancia según la invención (ejemplos 3 a 7) y fuera de la invención (ejemplos E a H)

Se llevaron a cabo experimentos según las condiciones indicadas en la tabla 2 usando el procedimiento tal como se usó para los experimentos llevados a cabo en la tabla 1.

10 Se midió la concentración de iones  $[Ca^{2+}]$  60 segundos tras la adición de la composición adyuvante y el resultado se resume en la tabla 2.

Tabla - 2

Ej.	Carbonato de sodio, g/l	Calcita, g/l	Secuestrante	Secuestrante, ppm	Tamaño de partícula, mm	$[Ca^{2+}]$ ppm
E	1,5	0,50	DTPA	30	de 0,075 a 0,15	4,80
F	1,5	0,50	DTPA	30	> 1,7	4,80
3	1,5	0,50	DTPA	30	de 0,85 a 1,7	0,28
4	1,1	0,75	DTPA	30	de 0,85 a 1,7	0,28
G	1,5	0,50	EDTA	30	de 0,075 a 0,15	4,0
H	1,5	0,50	EDTA	30	> 1,7	4,0
5	1,5	0,50	EDTA	30	de 0,85 a 1,7	0,28
6	1,1	0,75	EDTA	30	de 0,85 a 1,7	0,28
7	1,1	0,55	EDTA	50	de 0,85 a 1,7	1,32

15 Los datos en la tabla 2 indican que las composiciones adyuvantes que contienen gránulos de secuestrante que tienen un tamaño de partícula según la invención proporcionan mejor rendimiento de adyuvancia.

20 Efecto de la adición de los componentes de la composición adyuvante en diferente orden (ejemplos I a K)

Se añadieron los componentes de la composición adyuvante en otros diversos órdenes y se midieron los datos de la concentración de iones  $[Ca^{2+}]$  60 segundos tras la adición del primer componente. Los datos se resumen en la tabla 3.

25 Ejemplo - I: Se disolvió en agua la mezcla de carbonato de sodio y gránulos de DTPA.

Ejemplo - J: En primer lugar se disolvió DTPA completamente en agua antes de añadir el carbonato de sodio y la calcita.

30 Ejemplo - K: En primer lugar se disolvió DTPA completamente en agua antes de añadir el carbonato de sodio.

Tabla - 3

Ej.	Carbonato de sodio, g/l	Calcita, g/l	Secuestrante	Secuestrante, ppm	$[Ca^{2+}]$ ppm
I	1,5	-	DTPA	50	34,0
J	1,5	0,50	DTPA	50	24,0
K	1,5	0,50	DTPA	50	32,8

35 Los datos en la tabla 3 indican que el orden de adición de los diversos componentes es importante y un orden de adición distinto del de la invención da como resultado una escasa adyuvancia.

Beneficio de detergencia usando la composición adyuvante de la invención (ejemplos 8, 9) y la composición adyuvante en detergentes convencionales (ejemplos L & M)

5 Se llevaron a cabo experimentos de limpieza usando las formulaciones tal como se muestran en la tabla 4 usando el siguiente procedimiento.

10 Se tomó agua de 48 FH y se le añadió la composición detergente y se agitó en un tergotómetro a 90 rpm durante aproximadamente 5 minutos. Luego se añadieron las muestras de prueba de material textil. Se dejó reposar la disolución durante 15 minutos tras lo cual se agitó durante 30 minutos para simular un ciclo de lavado de una lavadora. Luego se aclararon las muestras de prueba dos veces a una razón de líquido con respecto a prendas de ropa de 20 y luego se secaron. Entonces se midieron las reflectancias de las muestras. Se tomó el promedio de los datos de reflectancia de diferentes muestras.

15 LAS se refiere a sal de sodio de ácido alquilbencenosulfónico lineal.

Tabla - 4

Ej.	NaLAS, g/l	Carbonato de sodio, g/l	Calcita, g/l	STPP, g/l	Secuestrante	Secuestrante, ppm	Tamaño de partícula, mm
8	0,7	1,1	0,75	-	EDTA	50	de 0,85 a 1,7
L	0,69	0,87	0,06	1,02	-	-	-
9	0,7	1,1	0,75	-	DTPA	50	de 0,85 a 1,7
M	0,64	1,4	0,87	0,16	-	-	-

20 Los datos de limpieza en cuanto a  $\Delta R$  tal como se mide usando el siguiente procedimiento se resumen en la tabla 5.

Tabla - 5

Ej.	$\Delta R*10D$	$\Delta R*20D$
8	18,1	22,7
L	15,8	19,8
9	16,5	20,8
M	14,4	17,6

25 Los datos en la tabla 5 indican que las composiciones detergentes según la invención proporcionan detergencia mejorada en comparación con composiciones detergentes convencionales.

30 La invención proporciona por tanto un método de adyuvancia más rápida y mejor de agua dura y una composición adyuvante que proporciona una adyuvancia más rápida en comparación con métodos disponibles en el presente estado de la técnica. La invención también proporciona una composición detergente que comprende la composición adyuvante de la invención que proporciona mejor limpieza de materiales textiles sucios en comparación con composiciones de la técnica anterior especialmente cuando se limpia en condiciones de agua dura.



## REIVINDICACIONES

1. Método para el ablandamiento de agua que comprende disolver/dispersar un carbonato de metal alcalino soluble en agua, una simiente para precipitar carbonato de calcio, un secuestrante seleccionado de ácido aminopolicarboxílico, ácido aminopolifosfónico, ácido nitrilotriacético o sales de los mismos; caracterizado porque el secuestrante está en forma de gránulos que tienen un tamaño de partícula de 0,5 a 1,7 mm para lograr una disolución retardada de tal manera que no más del 20% en peso del secuestrante se disuelve en el agua en los primeros 30 segundos tras la disolución/dispersión de dicho carbonato de metal alcalino soluble en agua y de dicha simiente para precipitar carbonato de calcio.
2. Método según la reivindicación 1, en el que no más del 20% de dicho secuestrante se disuelve en el agua en los primeros 45 segundos después de disolver/dispersar dicho carbonato de metal alcalino soluble en agua y dicha simiente para precipitar carbonato de calcio en dicha agua.
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho secuestrante se selecciona de sal de sodio o potasio de ácido etilendiaminatetraacético, ácido dietilentriaminapentaacético, ácido etilendiaminatetrametilfosfónico o ácido dietilentriaminapentametilfosfónico.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el secuestrante se disuelve en el agua en una concentración final de desde 2 hasta 100 ppm en peso.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho carbonato de metal alcalino soluble en agua se disuelve en agua a una concentración en el intervalo de 0,3 a 2 gramos por litro.
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha simiente para precipitar carbonato de calcio se dispersa en agua a una concentración en el intervalo de 0,1 a 1 g/l.
7. Método de limpieza de un material textil que comprende poner en contacto dicho material textil con agua ayudada mediante un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agua comprende un tensioactivo.
8. Método según la reivindicación 7, en el que dicho tensioactivo se disuelve de 15 a 600 segundos después de disolver/dispersar dicho carbonato de metal alcalino soluble en agua y dicha simiente para precipitar carbonato de calcio en dicha agua.
9. Composición adyuvante para uso en una composición detergente que comprende (i) un carbonato de metal alcalino soluble en agua; (ii) una simiente para precipitar carbonato de calcio; y (iii) un secuestrante seleccionado de ácido aminopolicarboxílico, ácido aminopolifosfónico, ácido nitrilotriacético o sales de los mismos; caracterizada porque dicho secuestrante está presente en forma de gránulos que tienen un tamaño de partícula de 0,5 a 1,7 mm para lograr una forma de liberación retardada de tal manera que cuando se dispersa la composición adyuvante en agua, se produce una disolución sustancial del secuestrante en agua al menos 30 segundos tras la adición de dicha composición adyuvante al agua.
10. Composición adyuvante según la reivindicación 9, en la que dicho carbonato de metal alcalino está presente en una cantidad en el intervalo del 10 al 90% en peso de la composición adyuvante.
11. Composición adyuvante según las reivindicaciones 9 ó 10, en la que dicha simiente para precipitar carbonato de calcio está presente en del 5 al 50% en peso de la composición adyuvante.
12. Composición adyuvante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 9 a 11, en la que dicho secuestrante está presente en una concentración del 0,2 al 5% en peso de la composición adyuvante.
13. Composición detergente que comprende un tensioactivo y una composición adyuvante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 9 a 12.
14. Composición detergente según la reivindicación 13, en la que dicha composición adyuvante está presente en una cantidad en el intervalo del 5 al 80% en peso de la composición detergente.