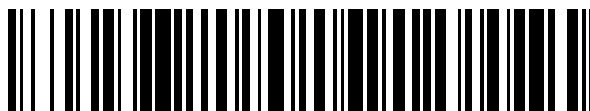


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 181**

51 Int. Cl.:

D06F 39/00 (2006.01)

C02F 1/42 (2006.01)

C02F 1/469 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2005 E 05716579 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 1769116**

54 Título: **Procedimiento de limpieza**

30 Prioridad:

05.05.2004 EP 04076353

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

04.10.2016

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)
WEENA 455
3013 AL ROTTERDAM, NL**

72 Inventor/es:

**VAN KRALINGEN, C. G.;
REINHOUD, HANK R.;
RIKSEN, HARM J. y
VERHAGEN, JOHANNES J.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 585 181 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

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de los procedimientos para la limpieza de tejidos. La invención se refiere especialmente a un procedimiento de tratamiento del agua para obtener un agua que sea adecuada para su uso con productos detergentes de bajo impacto ambiental.

Antecedentes de la invención

10 En los últimos años hemos sido cada vez más conscientes del impacto de las actividades humanas sobre el medio ambiente y las consecuencias negativas que esto puede tener. Cada vez son más importantes las formas de reducir, reutilizar y reciclar recursos. El lavado de tejidos es una de las muchas actividades domésticas que tienen un impacto ambiental significativo. Esto se debe parcialmente al uso de productos detergentes convencionales, que tienden a ser composiciones relativamente complejas con una variedad de ingredientes. Con los años, la legislación ha prohibido algunos ingredientes en diferentes países debido a sus efectos perjudiciales para el medio ambiente. Entre los ejemplos se incluyen determinados tensioactivos no iónicos y aditivos reforzantes de los detergentes tales como los fosfatos. El uso de fosfatos en detergentes se ha vinculado con los crecientes niveles de fosfatos en aguas superficiales. Se cree que la eutrofización resultante ocasiona un aumento en el crecimiento de algas. El mayor crecimiento de algas en aguas superficiales estancadas conduce al agotamiento del oxígeno en las capas de agua más profundas, que a su vez ocasiona una reducción general en la calidad global del agua.

20 Aunque algunos ingredientes de los productos detergentes para lavado de ropa convencionales pueden tener un efecto ambiental limitado, la energía implicada en su producción afecta negativamente el impacto ambiental durante su ciclo de vida. El análisis del ciclo de vida suele estimar el impacto ambiental de un producto en las diferentes fases, tal como la producción de materia prima, la producción del propio producto, la distribución hasta el usuario final, el uso del producto mediante, por ejemplo, el consumidor y el vertido después de su uso. El impacto ambiental puede incluir factores tales como la eutrofización, efecto invernadero, acidificación y formación de oxidantes fotoquímicos. Con respecto a los productos detergentes para lavado de ropa, los ingredientes adicionales necesariamente añaden coste, volumen y peso al producto, que a su vez requiere más material de embalaje y costes de transporte. Los ingredientes adicionales suelen requerir un procedimiento de producción más complejo. Sin embargo, es difícil reducir el número o la cantidad de ingredientes sin reducir la eficacia de limpieza.

30 Uno de los ingredientes más voluminosos de los detergentes para lavado de ropa normales son los denominados aditivos reforzantes del detergente, como por ejemplo, zeolitas, fosfatos y carbonatos. En la actualidad, los aditivos reforzantes del detergente se añaden a las formulaciones de detergente para lavado de ropa por su capacidad para secuestrar los iones de la dureza como Ca^{2+} y Mg^{2+} . La reducción de los iones de la dureza es algo necesario para evitar la deposición de jabones sobre la suciedad, para evitar la precipitación de los tensioactivos aniónicos, para maximizar la estabilidad del coloide y para reducir la interacción calcio-suciedad-sustrato y la interacción suciedad-suciedad para mejorar de esta forma la eliminación de la suciedad. Además de sus efectos positivos, los aditivos reforzantes del detergente también pueden tener efectos negativos sobre los procedimientos de lavado de ropa. Por ejemplo, los aditivos reforzantes del detergente generan frecuentemente materiales insolubles durante el lavado, tanto por sí mismos como por formación de precipitados. Por ejemplo, las zeolitas son insolubles y pueden ocasionar incrustaciones en los tejidos y en los elementos de calefacción de las lavadoras y los precipitados del aditivo reforzante del detergente de calcio pueden dar como resultado una redeposición superior.

45 De lo anterior, será evidente que, por una parte, se requiere la eliminación de los iones de la dureza para conseguir una buena capacidad limpiadora, mientras que, por el otro lado, la presencia de aditivos reforzantes del detergente en los detergentes para lavado de ropa contribuye significativamente a su impacto ambiental. Adicionalmente, los aditivos reforzantes del detergente pueden tener también efectos negativos sobre el rendimiento de un procedimiento para el para lavado de ropa.

50 Una solución atractiva para los problemas anteriores puede ser la eliminación de los iones de la dureza del agua de lavado antes de que entre en contacto con los tejidos y la solución detergente. El intercambio iónico sería una técnica posible para eliminar los iones de la dureza del agua del grifo, lo que permitiría la eliminación de los aditivos reforzantes del detergente del detergente, reduciendo de esta forma su impacto ambiental. En una patente reciente de Hitachi (US-A-6557382), se describe el ablandamiento del agua basándose en intercambio iónico. El intercambio iónico elimina los iones de la dureza (Ca^{2+} y Mg^{2+}) del agua mediante su intercambio con lo que se denominan iones de sustitución, normalmente Na^+ o H^+ , que se almacenan en las resinas de intercambio iónico. La resina se agota cuando la mayoría de los iones de sustitución se han sustituido por iones de la dureza. Sin embargo, para recuperar la resina, que también se denomina regeneración de la resina, se aplica generalmente a la resina una solución fuerte de iones de recuperación. Estos se intercambian por los iones que se han eliminado del agua y regeneran la resina. Con este fin, normalmente se utiliza una solución salina concentrada o una solución ácida o básica fuerte, lo que es indeseable para aplicación en el lavado de ropa doméstico por motivos del impacto ambiental negativo, elevado coste y falta de comodidad y adecuación al usuario. Por tanto, sería deseable regenerar las resinas de intercambio

iónico por medio de un procedimiento no contaminante que sea especialmente adecuado para la aplicación de procedimientos para el lavado de ropa domésticos.

5 El documento WO-A-01/30229 desvela una lavadora que tiene un sistema de suministro de agua y un sistema de ablandamiento de agua que se puede regenerar sin sustancias ni aditivos, preferentemente mediante EDI (electrodesionización). El sistema de ablandamiento comprende resinas aniónicas y catiónicas.

El documento US-A-2825666 desvela una unidad de desmineralización del agua en un lavavajillas automático. La unidad utiliza electricidad junto con dos resinas de intercambio iónico.

10 Otros ingredientes voluminosos en los detergentes para lavado de ropa a mano habituales, son los denominados tampones, por ejemplo carbonato, disilicato o metasilicato. Estos componentes tampón se añaden a las formulaciones de detergente para alcanzar y mantener el pH deseado de la solución de lavado. El pH de una solución de lavado se suele mantener por encima de 10 para mejorar la eliminación de suciedad grasa y de partículas. De este modo, por una parte, el mantenimiento de un pH elevado es necesario para garantizar una buena eficacia limpiadora mientras que, por otra, la presencia de tampones en los detergentes para lavado de ropa contribuye a su impacto ambiental, como se ha señalado anteriormente.

15 En consecuencia, uno de los objetos de la presente invención es encontrar un procedimiento barato que tenga un bajo impacto ambiental para eliminar los iones de la dureza del agua del grifo y para modificar el pH. Otro objeto de la presente invención es descubrir un procedimiento para eliminar los iones de la dureza del agua del grifo y modificar el pH de dicha agua de grifo de una forma que sea cómoda y sencilla para los consumidores. Otro objeto más de la invención es descubrir un procedimiento adecuado para tratar el agua del grifo de tal forma que se obtenga un agua que sea adecuada para su uso con un producto detergente de bajo impacto ambiental (LEIP, tal como se ha definido en el presente documento), en procedimientos de limpieza de tejidos. Otro objeto adicional de la invención es descubrir un procedimiento de limpieza en el que el agua obtenida a partir de dicho procedimiento de tratamiento del agua se pueda utilizar de forma adecuada en aplicaciones de limpieza doméstica, tal como en una lavadora automática.

25 Un procedimiento conocido para el tratamiento del agua es el denominado procedimiento de electrodesionización (EDI), conocido del documento WO-A-01/30228 que combina el intercambio de iones y la electrodiálisis. El procedimiento híbrido resultante no requiere productos químicos de regeneración. Un módulo EDI puede consistir, por ejemplo, en una combinación repetida de una cámara de dilución que contiene resinas de intercambio aniónico y catiónico confinadas entre membranas de intercambio aniónicas y catiónicas, una cámara de concentración y, finalmente, las cámaras de electrolito. El agua puede fluir por las diferentes cámaras en bucles separados. Los cationes, como Ca^{2+} y Mg^{2+} son atraídos hacia el cátodo, y los aniones son atraídos hacia el ánodo, donde la resina actúa como medio conductor. Los iones se transfieren a la cámara de concentración aplicando una corriente continua resultado de una tensión normalmente comprendida en un intervalo entre 10 y 300 V. De esta forma se obtiene un agua ablandada. La corriente tiene el efecto de dividir las moléculas de agua en iones H^+ e iones OH^- . Los iones H^+ y los iones OH^- mantienen la resina en un estado regenerado. Durante el procedimiento de intercambio iónico, los iones del agua por ejemplo, el agua del grifo, se sustituyen por los iones de sustitución de la resina de intercambio iónico. Cuando se utilizan resinas de intercambio iónico que se encuentran principalmente en forma de H^+ u OH^- , el intercambio iónico también se puede utilizar para modificar el pH de la corriente de agua del grifo mediante una selección y ordenación adecuada de las resinas de intercambio iónico. Una o más de dichas membranas de confinamiento puede estar en la forma de los que se denominan membranas bipolares, que consisten en una capa de membrana de intercambio de cationes y aniones presurizadas entre sí en una única lámina. La función deseada de este tipo de membranas es una reacción de la unión bipolar de la membrana. Aquí, el agua se separa en iones H^+ e iones OH^- mediante lo que se denomina una reacción de "desproporcionamiento". El agua separada mediante una membrana bipolar se puede explicar mirando de cerca a la interfase entre la membrana de intercambio de aniones y cationes. Aquí, los grupos negativos del polímero de intercambio catiónico están lo suficientemente cerca de los grupos positivos del polímero de intercambio aniónico para formar una sal. Los contraiones, por ejemplo OH^- y H^+ , se desplazan bajo la influencia del campo eléctrico aplicado, en lugar de recombinarse con el agua. Estando en equilibrio, la sal reaccionará con el agua y devolverá las resinas a su estado inicial.

50 **Definición de la invención**

Sorprendentemente, los autores han descubierto un procedimiento de limpieza para productos detergentes de bajo impacto ambiental que permite conseguir uno o más de los objetivos anteriormente mencionados. De acuerdo con ello, la presente invención proporciona el procedimiento de limpieza de la reivindicación 1.

55 Para el fin de la presente invención, se define el agua de alimentación como el agua que tiene una conductividad de más de 50 micro Siemens cm^{-1} , preferentemente más de 100 micro Siemens cm^{-1} y más preferentemente más de 200 micro Siemens cm^{-1} . Por motivos prácticos, el agua de alimentación es de forma deseable agua del grifo del suministro principal, que tiene una dureza de al menos 7 °FH.

Preferentemente, la etapa (iii) del procedimiento de limpieza de la invención se lleva a cabo en una lavadora o un lavavajillas automático. A la vista de esto, el agua amplificada para el lavado tiene un pH superior a 8,5, preferentemente superior a 9,5.

5 El procedimiento de limpieza de la invención está especialmente adecuado para el uso doméstico, y el valor de AAL obtenido con dicho procedimiento es adecuado para su uso en un dispositivo de limpieza doméstica.

Estos y otros aspectos, características y ventajas serán evidentes para los expertos en la materia a partir de la lectura de la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones adjuntas. Para evitar dudas, cualquier característica de un aspecto de la presente invención se puede utilizar en cualquier otro aspecto de la invención. Se destaca que los ejemplos proporcionados en la descripción siguiente están previstos para aclarar la invención, y no se pretende limitar la invención a dichos ejemplos *per se*. Además de en los ejemplos experimentales, o donde se indique explícitamente otra cosa, todos los números que expresan cantidades de ingredientes o condiciones de reacción utilizados en el presente documento deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". De manera similar, todos los porcentajes son peso/peso de la composición de producto detergente de bajo impacto ambiental, salvo que se indique otra cosa. Se entiende que los intervalos numéricos expresados en el formato "de x a y" incluyen x e y. Cuando para una característica específica se describen varios intervalos múltiples preferidos en el formato "de x a y", se entiende que todos los intervalos que combinan los diferentes puntos finales también están incluidos. Cuando el término "que comprende" se utiliza en la memoria descriptiva o en las reivindicaciones, no se pretende que excluya ningún término, etapa o característica no indicada específicamente. Todas las mediciones se realizan en sistema internacional de unidades, salvo que se indique otra cosa. Por ejemplo, todas las temperaturas están en grados Celsius (°C) salvo que se especifique otra cosa. La dureza del agua se expresa en grados de dureza franceses (°FH).

Descripción detallada de la invención

El agua amplificada de lavado (AAL) que se obtiene como resultado de la etapa (i) del procedimiento de la invención es especialmente adecuada para su uso en un dispositivo de limpieza doméstica. El dispositivo doméstico puede ser cualquier dispositivo relacionado con la limpieza tal como una máquina de lavado, en particular una lavadora o un lavavajillas. Como es sabido, algunos dispositivos domésticos, en particular los lavavajillas, están provistos de un sistema, también denominado descalcificador o ablandador del agua, para reducir la dureza del agua. En particular, dicho sistema se proporciona para reducir el contenido en calcio y en magnesio del agua utilizada con fines de lavado, que puede inhibir la acción de detergentes y producir depósitos calcáreos; De hecho, los depósitos calcáreos se deben a una cantidad excesiva de iones calcio (Ca^{2+}) e iones magnesio (Mg^{2+}) contenidos en el agua suministrada por la red. Los intercambiadores de iones para eliminar los iones de la dureza (Ca^{2+} y Mg^{2+}) del agua que se aplican en algunos lavavajillas actuales, suelen usar Na^+ como los denominados iones de sustitución. El agua fluye por la resina, y los iones de la dureza del agua se intercambian por los iones de sustitución de la resina. La resina se agota cuando la mayoría de los iones de sustitución se han sustituido por iones de la dureza. Para recuperar la resina, que también se denomina regenerar la resina, se aplica generalmente a la resina una solución fuerte de iones de recuperación. A la vista de la descripción anterior, dicho procedimiento de regeneración es indeseable.

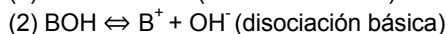
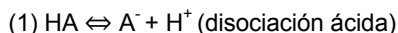
De acuerdo con ello, la presente invención tiene, entre otros, el objetivo de proporcionar un procedimiento de tratamiento del agua de lavado en el que el agua de alimentación se pone sucesivamente en contacto con una combinación adecuada de resinas de intercambio catiónico y resinas de intercambio aniónico para producir un agua amplificada de lavado (AAL) que tiene más de 0,5 unidades de pH diferentes de agua de alimentación y una dureza del agua de menos de 5 °FH, y en el que las resinas se regeneran mediante el uso de un campo eléctrico. La regeneración de las resinas se lleva a cabo preferentemente usando electrodesionización (EDI).

Para que sea eficaz para los procedimientos de lavado, el AAL debe cumplir una serie de requisitos. En primer lugar, la dureza del agua es inferior a 5 °FH, preferentemente inferior a 2 °FH y más preferentemente inferior a 1 °FH. La reducción de la dureza del agua es algo necesario para evitar la deposición de jabones sobre la suciedad, para evitar la precipitación de los tensioactivos aniónicos, para maximizar la estabilidad del coloide y para reducir la interacción calcio-suciedad-sustrato y la interacción suciedad-suciedad para mejorar de esta forma la eliminación de la suciedad. Finalmente, el pH de la AAL es un parámetro importante. Como se ha explicado anteriormente, el pH de una solución de lavado convencional se suele mantener por encima de 10 para mejorar la eliminación de suciedad grasa y de partículas. De este modo, el pH de la AAL para el lavado promedio es superior a 8,5, preferiblemente superior a 9,5.

La AAL tiene un valor de pH que es más de 0,5 unidades de pH, preferentemente más de 1,0 unidad de pH, más preferentemente más de 1,5 unidades de pH diferente del agua de alimentación.

55 Las propiedades del AAL se pueden ajustar usando las combinaciones adecuadas de resinas de intercambio iónico. Las resinas de intercambio iónico pueden ser una sal, ácido o base en una forma sólida que es insoluble en agua pero que se hidrata. Las reacciones de intercambio se producen en el agua retenida mediante el intercambiador iónico. Una resina de intercambio iónico consiste en una matriz de polímero y grupos funcionales que interactúan con los iones. Los ejemplos de matrices de polímero bien conocidas son resinas de poliestireno, resinas de fenol-

formaldehído, resinas de polialquilamina y resinas de poli(ácido acrílico). En general, se pueden distinguir cuatro categorías principales de resinas de intercambio iónico en función de la fuerza ácida -o básica- de los grupos funcionales de la superficie de las respectivas resinas, es decir, fuertemente ácida -, débilmente ácida - débilmente básica - y fuertemente básica. Para esta aplicación particular, las resinas de intercambio catiónico en la forma H^+ y las resinas de intercambio aniónico en la forma OH^- son especialmente preferidas, aunque también se pueden utilizar otros tipos. fuerza ácida -o básica- de las resinas de intercambio iónico se expresa respectivamente mediante el valor del pKa para las resinas ácidas y el valor de pKb para las resinas básicas. Las reacciones de disociación de ácido -y base- adjuntas se pueden escribir como:



Para la presente invención, el valor de pKa de la resina de intercambio catiónico ácida se define como el pH del agua que entra en contacto con la resina ácida, en donde el número de grupos funcionales en la forma HA es 10 veces mayor que el número de grupos funcionales en la forma A^- . El valor de pKb de la resina de intercambio aniónico básica se define como el pOH del agua que entra en contacto con la resina básica, en donde el número de grupos funcionales en la forma BOH es 10 veces mayor que el número de grupos funcionales en la forma B^- .

Las resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas tienen un valor de pKa < 3 y, por ejemplo, tienen grupos funcionales de ácido sulfónico. Los ejemplos de resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas son, pero se limitan a Amberjet 1200 H, 1200 Na, 1500 H, Amberlite IR100 Na, IR120 H, IR120 Na, IR122 Na, SR1L, Amberlite 200C Na, 252 H, 252 Na, 252RF H, 252 H, Imac C16NS (todas de Rohm & Haas), Lewatit Monoplus S100, S110 H, S100LF, SP112, Monoplus SP112 (todas de Bayer), Dowex Monosphere C600 H, C600, Marathon C H, HGRW, HCRS(E0, HCRS H, HCRS, HGR, MSC H, MSC Na 88, Marathon MSC (todas de Dow), Diaion SK1B, SK110, PK220 (Mitsubishi), PFC100 H, PCF100, C120E, C100MB H, C100, C100x10, C100E, PF100E, C150 H, C150, C150FL, C150TL (todas de Purolite), Impact CS398UPS, CS399UPS, C249, C399, CFP110 (todas de Sybron).

Las resinas de intercambio catiónico débilmente ácidas tienen un valor $3 < pKa < 9$ y por ejemplo tienen grupos funcionales de ácido carboxílico. Los ejemplos de resinas de intercambio catiónico débilmente ácidas son, por ejemplo, pero sin limitación, Amberlite IRC 86, IRC50, IRC76, IRC86RF, IRC86SB, Imac HP333, Imac HP336 (todas de Rohm & Haas) y Lewatit CNP80, CNP80WS, CNPLF (todas de Bayer), Dowex MAC3, CCR2, Upcore, MAC3LB (todas de Dow), Diaion WK10, WK20, WK40 (todas de Mitsubishi) y SR10 y CCP (Sybron).

Las resinas de intercambio aniónico débilmente básicas tienen un valor $5 < pKa < 9$ y por ejemplo tienen grupos funcionales de amina terciaria o cuaternaria. Los ejemplos de resinas de intercambio aniónico débilmente básicas son, pero se limitan a Amberlite IRA67, IRA67RF, IRA95, IRA96, IRA96RF, IRA96SB (todas de Rohm & Haas), Lewatit POC1072, MP64 (todas de Bayer), Dowex MWA1, Monosphere WB500, MWA1LB (todas de Dow), Diaion WA10, WA20, WA30 (todas de Mitsubishi), A103S, A845, A847, A845FL, A100, A100FL, A100DL (todas de Purolite), A328, A329 (Sybron).

Las resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas tienen un valor $pKa < 6$ y por ejemplo tienen grupos funcionales de amina cuaternaria, amonio cuaternario, fosfonio cuaternario y sulfonio terciario. Los ejemplos de resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas son, pero se limitan a Amberjet 4200 Cl, 4400 OH, 4400 Cl, 4600 Cl, Amberlite IRA402 Cl, IRA402 OH, IRA404 Cl, IRA410 Cl, IRA458 Cl, IRA458 RF Cl, IRA900 Cl, IRA900RF Cl, IRA910 Cl, IRA958 Cl, Ambersep 900 SO4 Imac HP555 (todas de Rohm & Haas), Lewatit Monoplus M550, Monoplus M600, M500, M511, M610, VPOC1071, VPOC1073, MP500, Monoplus MP500, MP600, VPOC1074, SN36 (todas de Bayer), Dowex Marathon A Monosphere A625, Marathon ALB, Marathon A2, Marathon A2 500, SBRP, SAR, MSA1, Marathon MSA, MSA2 (todas de Dow), Diaion SA10A, SA11A, SA20A, PA308, PA312, PA412, PA416 (todas de Mitsubishi), PFA400, PFA300, A400, A400MB OH, A420S, A444, A200, A300, A850, A850FL, A870, A500, A500PS, A500FL, A510, A860, A500TL, A520E (todas de Purolite), Impact AG1P UPS, AG1 UPS, AG2 UPS, ASB1P, ASB2, A641, A651, A642, SR7 (todas de Sybron).

Otro tipo de resina de intercambio iónico es la denominada resina mixta, por ejemplo, pero sin limitación, Amberlite MB6113, MB20, MB9L, Lewatit SM92, Dowex MB50, MB500, IND, MB400, MB46 y NM65. Otros tipos de medios electroactivo incluyen, pero no se limitan a, material de resina de zeolita, carbones activos sinterizados, resinas sorbentes hiperreticuladas tales como las resinas sorbentes PUROLITE®HYPERPOL-MACRONET® (marcas comerciales de Purolite Company, Bala Cynwyd, Pa.), adsorbentes carbonosos sintéticos, tales como los adsorbentes carbonosos AMBERSORB® (marca comercial de Rohm & Haas Corporation) y los adsorbentes G-BAC® (marca comercial del Kureha Chemical Industry Co., Ltd., Japón), las perlas de resinas adsorbentes poliméricas que se preparan realizando puentes alcalinos entre perlas de copolímero reticuladas modificadas con porógeno y haloalquiladas, que tienen microporosidades en el intervalo de aproximadamente 0,2 y 0,5 cm^3/cm , mesoporosidades de al menos aproximadamente 0,5 cm^3/g , y una porosidad total de al menos aproximadamente 1,5 cm^3/g como divulga por ejemplo, Stringfield, en la patente de Estados Unidos N.º 5.460.725, y carbono catalítico como se divulga por ejemplo, por Hayden, en la patente de Estados Unidos N.º 5.444.031, y Matviya y col., en la patente de Estados Unidos N.º 5.356.849. Uno de los posibles problemas que pueden suceder cuando se ablanda el agua de suministro y se ajusta su pH mediante electrodesionización es el riesgo de formación de depósitos de Ca insolubles. Estos depósitos se forman en condiciones de concentración elevada de Ca^{2+} y pH elevado. Así, el pH de

las perlas de intercambio iónico debe mantenerse menor de 11 para evitar la precipitación del Ca(OH)_2 y preferentemente menor de 9 para evitar la precipitación de CaCO_3 . Especialmente, cuando una resina de intercambio catiónico débilmente ácida se utiliza para el ablandamiento del agua, el pH del agua durante las etapas de ablandamiento debe ser preferentemente inferior a 7 para maximizar la selectividad para eliminar el Ca^{2+} con respecto al Na^+ , que es lo que se desea para esta aplicación. Sin embargo, en el caso de utilizar una resina de intercambio catiónico débilmente ácida, el pH del agua durante el procedimiento de ablandamiento no deberá ser inferior a 5 para mantener una fuerza impulsora para el intercambio de Ca^{2+} con los iones de intercambio de las resinas, que son preferentemente iones H^+ . Cuando, en las descripciones, se cita el Ca^{2+} , debe quedar claro también que el otro ion de la dureza, Mg^{2+} , también se incluye.

La presente invención se ilustra por las siguientes realizaciones no limitantes, como se muestra esquemáticamente en las Figuras 1 - 21. Se resalta que estas figuras proporcionan una representación esquemática, y no está previsto que muestren la cantidad y relación preferida de los diferentes tipos de resinas.

La relación entre los diferentes materiales de las resinas de intercambio iónico como se indica a continuación se define como la relación en peso entre el peso del material de la resina catiónica y el peso del material de la resina aniónica aplicadas en el procedimiento de la invención.

En la Figura 1, se ilustra una realización de la presente invención. El agua de alimentación se pone en contacto con uno o más ($n = 1, 2, 3...n$) conjuntos constituidos por una primera resina de intercambio catiónico débilmente ácida y una segunda resina de intercambio aniónico débilmente básica que están principalmente en las formas H^+ y OH^- respectivamente, y que están situadas en el interior de un módulo EDI. La ventaja de usar una resina de intercambio catiónico débilmente ácida para ablandar el agua en esta solicitud, en comparación con una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida su elevada selectividad para el Ca^{2+} con respecto al Na^+ , utilizando por tanto su capacidad de una forma más eficaz para el ablandamiento. La resina de intercambio aniónico débilmente básica intercambiará aniones por OH^- y, por tanto, el pH del agua ablandada que sale del módulo EDI tiene un pH de aproximadamente 9. Claramente, el pH dependerá del pKb de la resina básica seleccionada. En los casos en que $n = 2$ o superior, el agua se puede ablandar incluso más eficazmente con una resina de intercambio catiónico débilmente ácida. A medida que el Ca^{2+} se retira del agua, se intercambia por H^+ y, por tanto, el agua se vuelve más ácida. Sin embargo, si el pH del agua que se ablanda se acerca al pKa de la resina de intercambio catiónico débilmente ácida, el intercambio neto de Ca^{2+} quedará muy reducido, limitando la eficacia de la resina de intercambio catiónico débilmente ácida para ablandar el agua. En el caso de una resina débilmente ácida, el pKa será de aproximadamente 4 y, por tanto, el pH del agua preferentemente tiene que permanecer por encima de aproximadamente 5 para garantizar un procedimiento de ablandamiento eficaz. Una vez que se ha puesto en contacto con la resina de intercambio catiónico débilmente ácida, el agua ablandada se pone posteriormente en contacto con la resina de intercambio aniónico débilmente básica que aumenta el pH del agua. La ventaja de aplicar una resina de intercambio aniónico débilmente básica es que el pH nunca superará el pKb de la resina, que en el caso de las resinas de intercambio aniónico débilmente básica puede ser de aproximadamente 9. Esto significa que se reduce el riesgo de formar depósitos de Ca como se ha mencionado anteriormente. En los casos en que $n = 2$ o superior, el agua alcalina se pone posteriormente en contacto con la resina de intercambio catiónico débilmente ácida del segundo conjunto. Como el pH de dicha agua es aproximadamente 9, la resina débilmente ácida es de nuevo capaz de intercambiar el Ca^{2+} por 2H^+ y, por tanto, se puede conseguir un ablandamiento del agua más eficaz. La relación entre la resina de intercambio catiónico débilmente ácida y la resina de intercambio aniónico débilmente básica es preferentemente superior a 1, más preferentemente superior a 1,5 y lo más preferido superior a 2.

En la Figura 2 se representan gráficamente otra realización. En este caso, el agua de alimentación se pone en primer lugar en contacto con uno o más ($n = 1, 2, 3...n$) conjuntos que consisten en primero una resina de intercambio catiónico débilmente ácida y, segundo, una resina de intercambio aniónico fuertemente básica que están principalmente en la forma de H^+ y OH^- , respectivamente. La relación entre la resina de intercambio catiónico débilmente ácida y la resina de intercambio aniónico fuertemente básica es preferentemente superior a 1, más preferentemente superior a 2 y lo más preferido superior a 4 (dicha relación puede variar para conjuntos $n \geq 2$).

En la Figura 3 se representan gráficamente otra realización. En este caso, el agua de alimentación se pone en primer lugar en contacto con uno o más ($n = 1, 2, 3...n$) conjuntos que consisten en primero una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida y, segundo, una resina de intercambio aniónico fuertemente básica que están principalmente en la forma de H^+ y OH^- , respectivamente. La relación entre la resina de intercambio catiónico débilmente ácida y la resina de intercambio aniónico fuertemente básica es preferentemente superior a 0,5, más preferentemente superior a 1 y lo más preferido superior a 2 (dicha relación puede variar para conjuntos $n \geq 2$).

En la Figura 4 se representan gráficamente otra realización. En este caso, el agua de alimentación se pone en contacto en primer lugar con una resina de intercambio aniónico débilmente básica y posteriormente con uno o más ($n = 1, 2, 3...n$) conjuntos que consisten de, en primer lugar, una resina de intercambio catiónico débilmente ácida y, en segundo lugar, una resina de intercambio aniónico débilmente básica. La resina de intercambio catiónico débilmente ácida y la resina de intercambio aniónico débil están principalmente en la forma de H^+ y OH^- , respectivamente. La ventaja de esta realización es que el pH del agua de alimentación ya está aumentado antes de que el agua entre en contacto con el material de la resina de intercambio catiónico débilmente ácida del primer

conjunto. De esta forma, el nivel de ablandamiento que se puede conseguir durante el primer contacto con el intercambio catiónico débilmente ácido es mayor del que se obtendría en el caso de que el agua entre a pH 8, lo que es habitual para el agua del grifo.

5 En la Figura 5 se ilustra otra realización más. En este caso, el agua de alimentación se pone en contacto primero con una resina de intercambio aniónico débilmente básica y posteriormente con uno o más ($n = 1, 2, 3...n$) conjuntos que consten de una resina de intercambio catiónico débilmente ácido y una resina de intercambio aniónico débilmente básica. También en esta realización, dichas resinas de intercambio están principalmente en la forma de H^+ y OH^- , respectivamente. Tras dejar el conjunto final de resinas de intercambio iónico débilmente ácidas y débilmente básicas, el agua ablandada se pone en contacto con una resina de intercambio aniónico fuertemente básica para aumentar el pH del agua hasta, por ejemplo, 11. El pH final dependerá claramente del pK_b de la resina de intercambio aniónico fuertemente básica seleccionada. La ventaja de funcionar de esta forma es que se previenen los depósitos de Ca y se sigue pudiendo producir agua de lavado con un pH muy adecuado para el lavado. En otra realización (véase la Figura 6), se muestra que no es necesario poner en contacto el agua con una resina de intercambio aniónico fuertemente básica en la etapa final del procedimiento, como se indica en la Figura 5. 10 En este caso, el agua ablandada de la resina de intercambio catiónico débilmente ácido final se pone directamente en contacto con la resina de intercambio aniónico fuertemente básica. En otra realización preferida (mostrada en la Figura 7), el agua de alimentación se pone en contacto con uno o más ($n = 1, 2, 3...n$) que consiste en una resina de intercambio catiónico débilmente ácido y una resina de intercambio aniónico débilmente básica que están principalmente en la forma de H^+ y OH^- , respectivamente. Tras dejar el conjunto final de la resina de intercambio iónico débilmente ácido y débilmente básica, el agua ablandada se pone en contacto con una resina de intercambio aniónico fuertemente básica para aumentar el pH del agua hasta, por ejemplo, 11. El pH final dependerá claramente del pK_b de la resina fuertemente básica seleccionada. 15 20

En la Figura 8 se representan gráficamente otra realización preferida, en la que el agua de alimentación se pone en contacto con un lecho mixto compuesto de una resina de intercambio catiónico débilmente ácido y una resina de intercambio aniónico débilmente básica que están principalmente en la forma de H^+ y OH^- , respectivamente. Tras dejar este lecho mixto, el agua ablandada se pone en contacto con una resina de intercambio aniónico débilmente básica para subir el pH del agua hasta, por ejemplo, 9. Mediante el uso de un lecho mixto de una resina de intercambio catiónico débilmente ácido y una resina de intercambio aniónico débilmente básica, el pH del agua ablandada se puede mantener dentro del intervalo de pH deseado de aproximadamente 5 y aproximadamente 9. 25 Así, la eliminación óptima de Ca^{2+} se combina con un riesgo reducido de formación de depósitos de Ca. La relación entre la resina de intercambio catiónico débilmente ácido y la resina de intercambio aniónico débilmente básica es preferentemente superior a 1, más preferentemente superior a 1,5 y lo más preferido superior a 2. Como alternativa, tras dejar este lecho mixto, el agua ablandada se puede poner en contacto con una resina de intercambio aniónico fuertemente básica para aumentar el pH del agua hasta un valor de, por ejemplo 11 (véase la Figura 9). 30

Otra realización se representa gráficamente en la Figura 10 en la que el agua de alimentación se pone en contacto con un lecho mixto que consiste en una resina de intercambio catiónico débilmente ácido y una resina de intercambio aniónico fuertemente básica que están principalmente en la forma de H^+ y OH^- , respectivamente. Tras dejar este lecho mixto, el agua ablandada se pone en contacto con una resina de intercambio catiónico débilmente básica para subir el pH del agua hasta, por ejemplo, 9. Mediante el uso de un lecho mixto de una resina de intercambio catiónico débilmente ácido y una resina de intercambio aniónico fuertemente básica en la relación adecuada, el pH del agua a ablandar se puede mantener en el intervalo de pH deseado de aproximadamente 5 y aproximadamente 9 y por tanto, la eliminación óptima del Ca^{2+} se combina con un riesgo reducido de formación de depósitos de Ca. La relación entre la resina de intercambio catiónico débilmente ácido y la resina de intercambio aniónico fuertemente básica es preferentemente superior a 1, más preferentemente superior a 2 y lo más preferido superior a 4. 35 40 45

Como alternativa, tras dejar este lecho mixto, el agua ablandada se puede poner en contacto con una resina de intercambio aniónico fuertemente básica para aumentar el pH del agua hasta un valor de, por ejemplo 11 (véase la figura 11). La relación entre la resina de intercambio catiónico débilmente ácido y la resina de intercambio aniónico fuertemente básica es preferentemente superior a 1, más preferentemente superior a 2 y lo más preferido superior a 4. 50

En otra realización (como se muestra en las Figuras 12 y 13), el agua de alimentación se pone en contacto con una resina de intercambio catiónico fuertemente ácido y a continuación con una resina de intercambio aniónico débilmente básica para aumentar el pH del agua ablandada, por ejemplo, hasta 9 o con una resina de intercambio aniónico fuertemente básica. La relación entre la resina de intercambio catiónico fuertemente ácido y la resina de intercambio aniónico débilmente básica es preferentemente superior a 1, más preferentemente superior a 0,5 y lo más preferido superior a 2. 55

En otra realización (véase la Figura 14), el agua de alimentación se pone en contacto en primer lugar con un lecho mixto compuesto de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácido y una resina de intercambio aniónico débilmente básica que están principalmente en la forma de H^+ y OH^- , respectivamente. Tras dejar este lecho mixto, el agua ablandada se pone en contacto con una resina de intercambio aniónico débilmente básica para subir el pH del agua hasta, por ejemplo, 9. Como alternativa, tras dejar el lecho mixto, el agua ablandada se puede poner en 60

contacto con una resina de intercambio aniónico fuertemente básica para aumentar el pH del agua de lavado hasta por ejemplo 11 (véase la Figura 15). La relación entre la resina de intercambio catiónico fuertemente ácida y la resina de intercambio aniónico débilmente básica en el lecho mixto es preferentemente superior a 1, más preferentemente superior a 1,5 y lo más preferido superior a 2.

5 En otra realización (como se muestra en la Figura 16), el agua de alimentación se pone en contacto en primer lugar con un lecho mixto compuesto de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida y una resina de intercambio aniónico fuertemente básica que están principalmente en la forma de H^+ y OH^- , respectivamente. Tras dejar este lecho mixto, el agua ablandada se pone en contacto con una resina de intercambio aniónico débilmente básica para subir el pH del agua hasta, por ejemplo, 9. La relación entre la resina de intercambio catiónico fuertemente ácida y la
10 resina de intercambio aniónico fuertemente básica en el lecho mixto es preferentemente superior a 1, más preferentemente superior a 1,5 y lo más preferido superior a 2. Como alternativa, (véase la Figura 17), tras dejar el lecho mixto, el agua ablandada se puede poner en contacto con una resina de intercambio aniónico fuertemente básica para aumentar el pH del agua de lavado por ejemplo 11.

15 En una realización preferida (véase la Figura 19), el agua de alimentación se pone en contacto con un lecho mixto compuesto de una resina de intercambio catiónico débilmente ácida y una resina de intercambio aniónico fuertemente básica que están principalmente en la forma de H^+ y OH^- , respectivamente. El agua de lavado resultante tiene una dureza reducida, y el pH puede variar entre 5 e incluso 9 dependiendo de los respectivos valores de pKa y pKb de las resinas de intercambio iónico débilmente ácidas y fuertemente básicas y de la relación entre las mismas. La relación entre la resina de intercambio catiónico débilmente ácida y la resina de intercambio aniónico fuertemente
20 básica en el lecho mixto es preferentemente superior a 1, más preferentemente superior a 2 y lo más preferido superior a 4.

25 En otra realización más (véase la Figura 20), el agua de alimentación se pone en contacto con un lecho mixto compuesto de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida y una resina de intercambio aniónico débilmente básica que están principalmente en la forma de H^+ y OH^- , respectivamente. El agua de lavado resultante tiene una dureza reducida, y el pH puede variar entre 3 e incluso 9 dependiendo de los respectivos valores de pKa y pKb de las resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas y débilmente básicas y de la relación entre las mismas. La relación entre la resina de intercambio catiónico débilmente ácida y la resina de intercambio aniónico débilmente básica en el lecho mixto es preferentemente superior a 0,5, más preferentemente superior a 1 y lo más preferido superior a 2.

30 En otra realización (véase la Figura 21), el agua de alimentación se pone en contacto con un lecho mixto compuesto de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida y una resina de intercambio aniónico fuertemente básica que están principalmente en la forma de H^+ y OH^- , respectivamente. El agua de lavado resultante tiene una dureza reducida, y el pH puede variar entre 3 e incluso 9 dependiendo de los respectivos valores de pKa y pKb de las resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas y débilmente básicas y de la relación entre las mismas. La relación
35 entre la resina de intercambio catiónico débilmente ácida y la resina de intercambio aniónico débilmente básica en el lecho mixto es preferentemente superior a 0,5, más preferentemente superior a 1 y lo más preferido superior a 2.

El tiempo de contacto del agua que se está tratando y las resinas de intercambio iónico es un parámetro importante. El tiempo de contacto en la presente invención se define como la relación entre el volumen total de las resinas de intercambio iónico combinadas que entran en contacto con el agua a tratar y el caudal de dicha agua.

40 $Tiempo\ de\ contacto\ [s] = volumen\ total\ de\ resina\ en\ contacto\ con\ el\ agua\ [l] / caudal\ de\ agua\ [l\ min^{-1}]$

45 Por razones de minimizar el coste y el tamaño del equipo, el volumen total de las resinas de intercambio iónico se mantiene tan bajo como sea posible. Sin embargo, se requiere un tiempo de contacto suficiente entre el agua y las resinas de intercambio iónico para permitir que la reacción de intercambio iónico transcurra parcialmente, pero no es su totalidad. Así, el volumen total de resina depende de la dureza del agua de alimentación, y será al menos de 0,1 l para aguas de dureza muy baja y como máximo de 4 l para aguas de dureza muy alta. El volumen total de la resina que se pone en contacto con el agua a tratar es preferentemente inferior a 4 l, más preferentemente menor de 3 l y lo más preferente menor de 2 l pero mayor de 0,1 l.

50 Otra consideración es el caudal de llenado del agua tratada al interior del dispositivo, que preferentemente es mayor de $0,25\ l\ min^{-1}$ por motivos de comodidad del usuario. El caudal máximo está limitado por la tasa de llenado máxima procedente de una conexión de grifo convencional, que es de aproximadamente $15\ l\ min^{-1}$. La tasa de llenado preferida es mayor de $0,25\ l\ min^{-1}$, más preferentemente mayor de $1,0\ l\ min^{-1}$ y lo más preferentemente mayor de $2\ l\ min^{-1}$ pero inferior a $15\ l\ min^{-1}$. Basándose en estas consideraciones, el tiempo de contacto como se define anteriormente preferentemente será mayor de 0,01 min, más preferentemente mayor de 0,1 min y lo más preferentemente mayor de 0,3 min, pero inferior a 2 min.

Otro importante parámetro del procedimiento en la presente invención es la caída de presión máxima admisible para el dispositivo de tratamiento del agua. La caída de presión vendrá determinada, especialmente, por el tamaño de las partículas de la resina que están presentes, es decir, cuanto menor sea el tamaño de las partículas, mayor será la

caída de presión. Por otra parte, cuanto menor sea el tamaño de las partículas, mayor será el área de contacto entre la resina y el agua por unidad de volumen. El diámetro de las partículas de resina se define como la relación entre el volumen y el área superficial exterior de la partícula de resina. Basándose en estas consideraciones, el tamaño de partícula promedio de las resinas de intercambio iónico es preferentemente superior a 0,05 mm, más preferentemente superior a 0,1 mm y lo más preferible superior a 0,5 mm, pero inferior a 10 mm. A este respecto, también la porosidad de los compartimentos de intercambio iónico representa un criterio importante. La porosidad en este caso se define como:

Porosidad [-] = volumen del material de intercambio iónico [L] / volumen del compartimento que contiene las resinas de intercambio iónico [L].

Por motivos de limitar la caída de presión a la vez que se minimiza el volumen del recipiente de resina de intercambio iónico, la porosidad es preferentemente inferior a 0,8, lo más preferentemente inferior a 0,6 y preferentemente mayor de 0,2.

El procedimiento de limpieza

En el procedimiento de limpieza de la invención, el agua amplificada de lavado obtenida como resultado de la etapa de tratamiento del agua (i) se mezcla en la etapa (ii) con un producto detergente de bajo impacto ambiental (LEIP) y se usó para tratar los sustratos a limpiar. Dicho procedimiento de limpieza se lleva a cabo preferentemente en un en una lavadora o un lavavajillas automático.

Aditivos reforzantes del detergente

Se estima que la mayoría de los productos detergentes para lavado de ropa vendidos en la mayor parte del mundo son productos detergentes granulares convencionales. Estos suelen comprender más de un 15 % en peso de un aditivo reforzante del detergente. Los aditivos reforzantes del detergente se añaden para mejorar la detergencia, pero los aditivos reforzantes del detergente se reconocen por su efecto sobre la eutrofización. Para superar este problema en muchos países -especialmente en aquellos en que los fosfatos están prohibidos, las zeolitas se han convertido en el patrón aceptado por la industria. El LEIP usado de acuerdo con la invención está sustancialmente exento de aditivo reforzante del detergente. Prácticamente exento de aditivo reforzante del detergente para los fines de la presente invención significa que el LEIP comprende de 0 a 5 % en peso del aditivo reforzante del detergente en peso de la composición total de LEIP. Preferentemente, el LEIP comprende de 0 a 3 % en peso, más preferentemente de 0 a 1 % en peso, lo más preferente de 0 % en peso de aditivo reforzante del detergente en peso de la composición de LEIP total.

Los materiales del aditivo reforzante del detergente son, por ejemplo 1) materiales secuestrantes del calcio, 2) materiales que precipitan calcio, 3) materiales que intercambian el calcio y 4) mezclas de los mismos.

Los ejemplos de materiales de aditivo reforzante del detergente que secuestran el calcio incluyen polifosfatos de metal alcalino, tal como tripolifosfato de sodio; ácido nitriloacético y se trata de sales solubles en agua; las sales de metal alcalino del ácido carboximetiloxisuccínico, ácido etilendiaminotetraacético, ácido oxidil succínico, ácido melítico, ácidos bencenopolicarboxílico, ácido cítrico; y poli(carboxilatos de acetal) como se divulga en las patentes de Estados Unidos 4.144.226 y 4.146.495, y el ácido dipicolínico y sus sales. Los ejemplos de materiales de aditivo reforzante del detergente precipitantes incluyen ortofosfato sódico y carbonato sódico.

Los ejemplos de materiales de aditivo reforzante del detergente para intercambio del ion calcio incluyen diferentes tipos de aluminosilicatos cristalinos o amorfos insolubles en agua, de los que las zeolitas son los representantes más conocidos, por ejemplo, zeolita A, zeolita B (también conocida como Zeolita P), zeolita Q, zeolita X, zeolita Y, y también el tipo de zeolita P descrito en el documento EP-A-0384070. Además, reforzantes del detergente poliméricos, tales como los poliacrilatos y los polimaleatos. Aunque los jabones pueden tener una función de aditivo reforzante del detergente para los fines de la presente invención, no se considera que los jabones sean aditivos reforzantes del detergente, sino tensioactivos.

Tensioactivos

El LEIP usado en el procedimiento de limpieza de la invención comprenden al menos un 10 % en peso, preferentemente al menos un 25 % en peso, más preferentemente al menos un 40 % en peso de un tensioactivo. En la mayoría de los casos, se puede utilizar cualquier tensioactivo conocidos en la materia. El tensioactivo puede comprender uno o más tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos o de ion híbrido, y mezclas de los mismos. Se proporcionan ejemplos adicionales en "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I y II de Schwartz, Perry y Berch). También se divulgan tensioactivos de una forma general en la patente de Estados Unidos N.º 3.929.678, concedida el 30 de diciembre de 1975 a Laughlin, y col, en la Columna 23, línea 58 hasta la Columna 29, línea 23.

Modificador del pH

Otro ingrediente importante en los productos de detergente granular convencionales son los modificadores del pH. Para los fines de la presente invención, el término modificador del pH se usa para describir ingredientes que alteran el pH, bien aumentando, disminuyendo o manteniendo el pH a un determinado nivel. Los ejemplos típicos incluyen, pero no se limitan a, sales como acetatos, boratos, carbonatos, (di) silicatos, ácidos como el ácido bórico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos orgánicos como el ácido cítrico, bases como NaOH, KOH, bases orgánicas como aminas (mono y trietanolamina). En los productos de detergente convencionales, el aditivo reforzante del detergente y el modificador del pH pueden representar hasta un 70 % en peso de la composición. Se debe resaltar que, para los fines de la presente invención, los tensioactivos -incluso algunos tensioactivos que puedan tener algún efecto sobre el pH- no se consideran un modificador del pH. El LEIP de acuerdo con una realización preferida de la invención está sustancialmente exento de modificador del pH. Sustancialmente exento de modificador del pH se usa para describir productos que comprenden de 0 a 5 % en peso de modificador del pH. Preferentemente, el LEIP comprende de 0 a 3 % en peso, más preferentemente de 0 a 1 % en peso, lo más preferente 0 % en peso de modificador del pH en peso de la composición de LEIP total.

Enzimas

Las enzimas constituyen un componente preferido del LEIP. La selección de las enzimas se deja al formulador. Sin embargo, los ejemplos del presente documento, a continuación, ilustran el uso de enzimas en las composiciones de LEIP de acuerdo con la presente invención. "Enzima detergente", tal como se usa en el presente documento, significa cualquier enzima que tiene un efecto de limpieza, de eliminación de manchas o cualquier otro efecto beneficioso en el LEIP. Las enzimas preferidas de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, entre otras, proteasas, celulasas, lipasas, amilasas y peroxidases.

Sistema estabilizante de enzima

El sistema LEIP del presente documento comprende de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 10 % en peso del LEIP de un sistema estabilizante de enzima. Una realización comprende de aproximadamente 0,005 % a aproximadamente 4 % en peso del LEIP de dicho sistema, mientras que otro aspecto incluye el intervalo de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 3 % en peso del LEIP de un sistema estabilizante de enzima. El sistema estabilizante de enzima puede ser cualquier sistema estabilizante que sea compatible con la enzima detergente. Los sistemas estabilizantes, por ejemplo, pueden comprender ion calcio, ácido bórico, propilenglicol, ácidos carboxílicos de cadena corta, ácidos borónicos, y sus mezclas, y están diseñados para resolver diferentes problemas de estabilización dependiendo del tipo y forma física de la composición detergente.

Sistema blanqueador

La composición de LEIP usada en el procedimiento de la presente invención puede incluir opcionalmente un sistema blanqueador. Los ejemplos no limitantes de sistemas blanqueadores incluyen blanqueadores de hipohalito, sistemas blanqueadores de peróxigeno con o sin un catalizador orgánico y/o metal de transición, o metal de transición en sistemas de peróxigeno. Los sistemas de peróxigeno suelen comprender un "agente blanqueador" (fuente de peróxido de hidrógeno) y un "activador" y/o "catalizador", sin embargo, se incluyen agentes blanqueadores preformados. Los catalizadores de sistemas de peróxigeno incluyen sistemas de metal de transición. Además, determinados complejos de metales de transición pueden proporcionar un sistema blanqueador en ausencia de una fuente de peróxido de hidrógeno.

Agentes limpiadores opcionales

El LEIP puede incluir uno o más agentes limpiadores opcionales. Los agentes limpiadores incluyen cualquier agente adecuado para mejorar la limpieza, aspecto, condición y/o cuidado de las prendas de vestir. En general, el agente limpiador puede estar presente en las composiciones de la invención en una cantidad de aproximadamente 0 a 20 % en peso, preferentemente de 0,001 % en peso a 10 % en peso, más preferentemente de 0,01 % en peso a 5 % en peso de la composición de LEIP total.

Algunos agentes limpiadores adecuados incluyen, pero no se limitan a agentes antibacterianos, colorantes, perfumantes, properfumes, auxiliares de acabado, dispersantes de jabón de cal, agentes de control del mal olor de la composición, neutralizantes del olor, agentes poliméricos inhibidores de la transferencia de colorantes, inhibidores del crecimiento de cristales, agentes antipardeamiento, agentes antimicrobianos, antioxidantes, agentes antirredeposición, polímeros liberadores de la suciedad, espesantes, abrasivos, inhibidores de la corrosión, polímeros estabilizantes de las espumaduras, auxiliares de procesamiento, agentes suavizantes de tejidos, abrillantadores ópticos, hidrotropos, supresores de jabonaduras o espumas, reforzantes de jabonaduras o espumas, agentes antiestáticos, fijadores de colorantes, inhibidores de la abrasión de colorantes, agentes de reducción de arrugas, agentes de resistencia a las arrugas, agentes repelentes de suciedad, agentes protectores solares, agentes antidecolorantes, y mezclas de los mismos.

Formato de producto

El LEIP se puede dosificar en cualquier formato adecuado tal como un líquido, gel, pasta, pastilla o bolsita. En algunos casos, se pueden usar formulaciones granulares, aunque esto no se prefiere. En una realización preferida, el LEIP es un producto no acuoso. No acuoso, para los fines de la presente invención, se usa para describir un producto que comprende menos del 10 % en peso, preferentemente menos de 5 % en peso, más preferentemente menos de 3 % en peso. El producto no acuoso puede ser un líquido, gel o pasta o estar encapsulado en una bolsita.

Se ha sugerido equipar las lavadoras automáticas con uno o más recipientes de producto detergente de forma que el producto detergente se pueda dosificar automáticamente como se describe en el documento EP-A-0419036. El LEIP se puede dosificar desde un único recipiente. Como alternativa, los ingredientes que constituyen el LEIP se pueden dosificar desde recipientes independientes como se describe en el documento EP-A-0419036. Así, en una realización preferida, al menos un ingrediente del LEIP se dosifica automáticamente. Una ventaja de un LEIP puede ser el reducido número y/o cantidad de ingredientes que permite un volumen mucho menor del producto detergente. En la práctica, esto significa que el consumidor no necesita rellenar los recipientes tan a menudo, o que los recipientes pueden ser más pequeños.

La presente invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes, en los que las partes y los porcentajes son en peso, salvo que se indique de otra forma.

Ejemplos 1, A y B

El agua amplificada de lavado (AAL) se produjo de la siguiente forma:

Agua de alimentación de la red pública (con una dureza de 16 °FH medida en grados franceses, y un valor de pH de 8,2) se puso en contacto con una combinación adecuada de resinas de intercambio iónico, como se muestra en la Figura 2 donde $n=2$. La resina de intercambio catiónico utilizada fue Dowex MAC-3 (de Dow) y la resina de intercambio aniónico utilizada fue Amberjet 4400 OH (de Rohm & Haas). Estos materiales de resina se aplicaron en una relación de 2,5 y el volumen total de lecho de las mismas fue 600 ml. El flujo de agua sobre las resinas fue 2 l min^{-1} . Al poner en contacto el agua de alimentación con dicha combinación de resinas de intercambio iónico, se produjo un agua amplificada de lavado con una dureza de 1 °FH y un pH de 10,8.

En el Ejemplo 1, la eficacia limpiadora del LEIP usando la AAL así producida se sometió a ensayo de la siguiente forma:

Aproximadamente 15 l de AAL se suministraron a una lavadora automática normal (Miele, tipo W765). El LEIP se predisolvió en 1 l de AAL de tal forma que se obtuvo una formulación acuosa de detergente compuesta de AAL, NaLAS (> 95 % pura, Ej. Degussa Huls) en una concentración de $1,0 \text{ g l}^{-1}$, Savinase 12TXT (ej. Novozymes) en una concentración de $0,05 \text{ g l}^{-1}$ y depresor de espuma DC8010 (ej. Dow) en una concentración de 12 mg l^{-1} . La formulación acuosa que contiene LEIP resultante se añadió a la lavadora automática.

La carga de la lavadora automática consistió en 3 kg de algodón blanco limpio y 4 muestras de cada uno de los siguientes monitores de suciedad (ej. CFT bv., Vlaardingen, Países Bajos).

- M002 (Grasa en algodón)
- WFK 10D (Sebo en algodón)
- CS-216 (lápiz de labios diluido sobre algodón)
- EMPA 106 (negro de carbono/aceite mineral sobre algodón)
- AS-9 (Pigmento/aceite/leche sobre algodón)

La carga se lavó con la formulación que contiene LEIP a una temperatura de 40 °C usando el programa 'de lavado normal para ropa blanca' de la lavadora automática Miele.

En el ejemplo A, se realizó un experimento de lavado usando 15 l de agua del grifo (con 16 °FH y un valor de pH de 8,2) en lugar de la AAL, con la misma carga de lavado y el mismo programa de lavado. En este experimento, se usó una formulación que contenía LEIP que tenía la misma composición que en el ejemplo 1, aunque el AAL de dicha formulación se sustituyó por dicha agua del grifo.

Finalmente, en el Ejemplo B, se llevó a cabo un experimento de lavado usando 16 l de agua del grifo (que tiene un 16 °FH y un valor de pH de 8,2), y un producto detergente comercial. Adicionalmente, se usaron la misma carga de lavado y el mismo programa de lavado que en los ejemplos I y A. La composición de este producto detergente comercial fue la siguiente:

50

ES 2 585 181 T3

<u>Ingrediente</u>	<u>% en peso</u>
Tensioactivos	15,0
Aditivo reforzante del detergente de zeolita	25,0
Tampón	50,0
Enzimas	0,5
Antiespumante	2,0
Polímeros	0,5
Otros componentes minoritarios (incluyendo perfume)	2,5
Agua	4,5

5 Los correspondientes resultados de limpieza para los diferentes monitores de suciedad en los tres experimentos de lavado se muestran en la figura 22. Los resultados de limpieza se expresan como 'Delta R 460*', que es la diferencia en la reflectancia de los monitores de suciedad antes y después del experimento de lavado, medido con un espectrofotómetro (tipo 968, X-Rite) a 460 nm.

10 La figura 22 muestra claramente que la eficacia de lavado de la formulación que contiene LEIP con el agua de grifo normal (Ejemplo comparativo A) es significativamente peor que la eficacia de lavado del LEIP combinado con la AAL, para todos los monitores de suciedad sometidos a ensayo. Adicionalmente, la eficacia limpiadora de la formulación que contiene LEIP junto con el AAL parece ser comparable a la de una formulación detergente comercial con agua de grifo (Ejemplo comparativo B).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de limpieza que comprende las etapas de
 - (i) poner en contacto agua de alimentación sucesivamente con uno o más conjuntos de un primer material de resina de intercambio catiónico y en segundo lugar con un material de resina de intercambio aniónico para producir un agua amplificada de lavado (AAL) que tiene una dureza del agua inferior a 5 °FH y un valor de pH que es diferente en más de 0,5 unidades de pH del valor de pH del agua de alimentación, siendo dicho valor de pH superior a 8,5, en el que las resinas se regeneran mediante el uso de un campo eléctrico,
 - (ii) mezclar dicha AAL con un producto detergente de bajo impacto ambiental (LEIP) que contiene de 0 a 5 % en peso de la composición de LEIP total y comprende al menos un 10 % en peso, preferentemente al menos un 25 % en peso, más preferentemente al menos un 40 % en peso, de tensioactivo, para obtener un licor de lavado; y
 - (iii) tratar los sustratos a limpiar con dicho licor de lavado.
2. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agua de alimentación es agua de grifo que tiene una dureza del agua de al menos 7 °FH.
3. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dichos materiales de resina catiónica comprenden resinas de intercambio que están en forma de H^+ .
4. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dicho material de resinas aniónicas comprende resinas de intercambio que están en forma de OH^- .
5. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que una o más membrana(s) bipolar(es) se aplica(n) para facilitar la regeneración de las resinas de intercambio iónico.
6. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que las resinas se regeneran mediante el uso de la electrodesionización (EDI).
7. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que dicha resina de intercambio catiónico es una resina débilmente ácida.
8. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la resina de intercambio catiónico es una resina débilmente ácida y la resina de intercambio aniónico es una resina fuertemente básica.
9. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que dicha resina de intercambio catiónico es una resina débilmente ácida y dicha resina de intercambio aniónico es una resina débilmente básica.
10. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que dicha resina de intercambio catiónico es una resina fuertemente ácida y dicha resina de intercambio aniónico es una resina fuertemente básica.
11. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la resina de intercambio catiónico es una resina débilmente ácida y la resina de intercambio aniónico es una resina débilmente básica, y en el que el agua de alimentación se pone en contacto en primer lugar con una resina de intercambio aniónico débilmente básica, antes de la etapa (i) de dicho procedimiento.
12. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que la conductividad del agua de alimentación es mayor de 50 micro Siemens cm^{-1} , preferentemente mayor de 100 micro Siemens cm^{-1} y más preferentemente mayor de 200 micro Siemens cm^{-1} .
13. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que la dureza de la AAL es inferior a 2 °FH, preferentemente inferior a 1 °FH.
14. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que el pH de la AAL es inferior a 9,5.
15. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en el que el volumen total del material de resina que se pone en contacto con el agua a tratar es inferior a 4 l, preferentemente inferior a 3 l y más preferentemente menor de 2 l, pero mayor de 0,1 l.
16. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en el que el caudal del agua de alimentación es mayor de 0,25 l min^{-1} , preferentemente mayor de 1,0 l min^{-1} y más preferentemente mayor de 2 l min^{-1} , pero inferior a 15 l min^{-1} .

17. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en el que el tiempo de contacto entre el agua de alimentación y el material de resina es mayor de 0,01 min, más preferentemente mayor de 0,1 min y lo más preferentemente mayor de 0,3 min, pero inferior a 2 min.
- 5 18. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-17, en el que el tamaño de partícula promedio de las resinas de intercambio iónico es superior a 0,05 mm, preferentemente mayor de 0,1 mm y más preferentemente mayor de 0,5 mm, pero inferior a 10 mm.
19. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-18, en el que la porosidad de los compartimentos de intercambio iónico que contienen el material de la resina es inferior a 0,8, preferentemente inferior a 0,6 y superior a 0,2.
- 10 20. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en el que el LEIP comprende de 0 a 5 % en peso de un modificador del pH.
21. Un procedimiento de limpieza de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-20, en el que la etapa (iii) de dicho procedimiento se lleva a cabo en un dispositivo de limpieza doméstica, preferentemente una lavadora o un lavavajillas.

15

Fig.1.

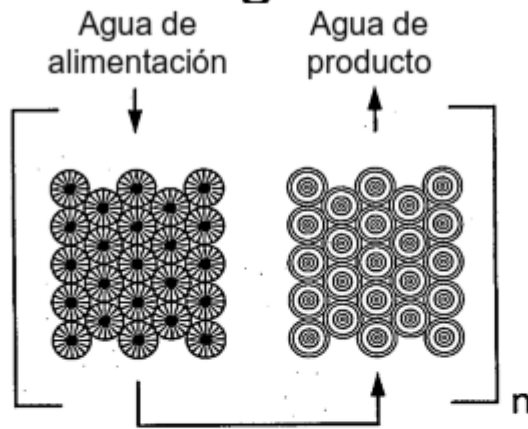


Fig.2.

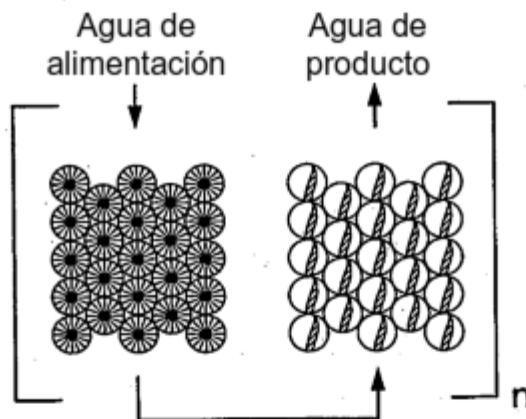
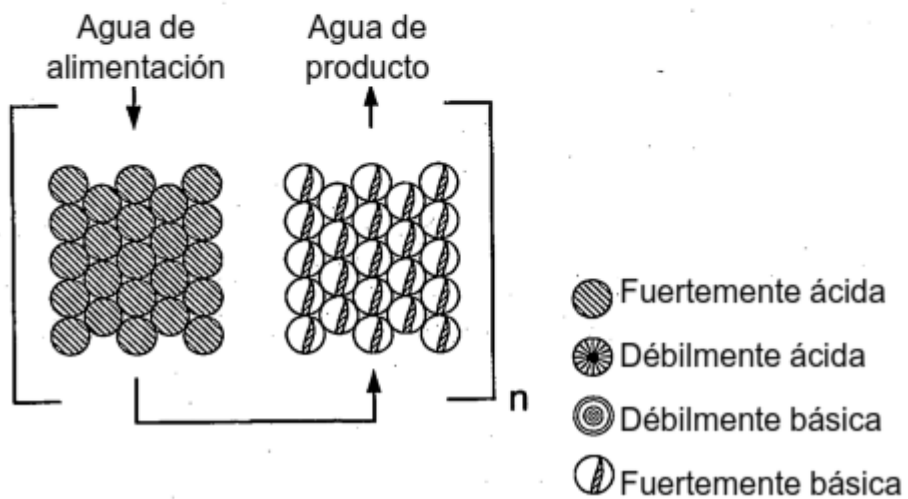
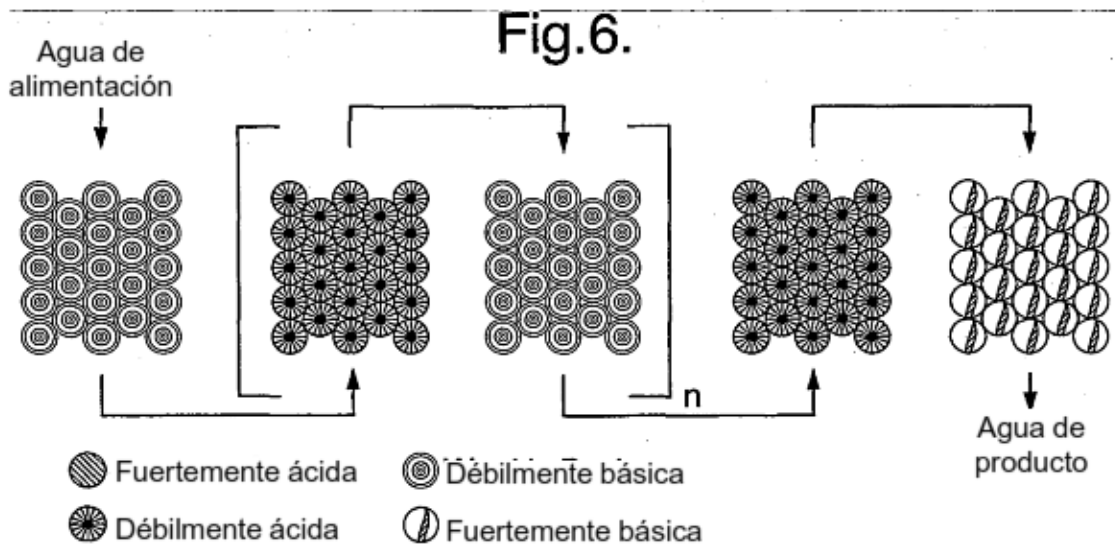
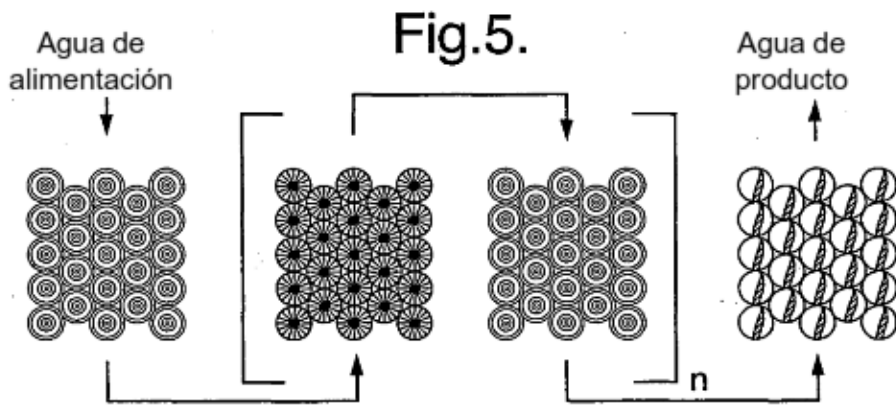
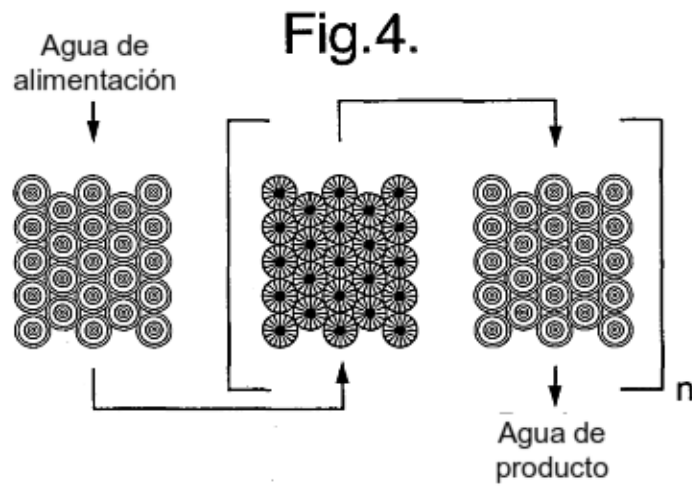


Fig.3.





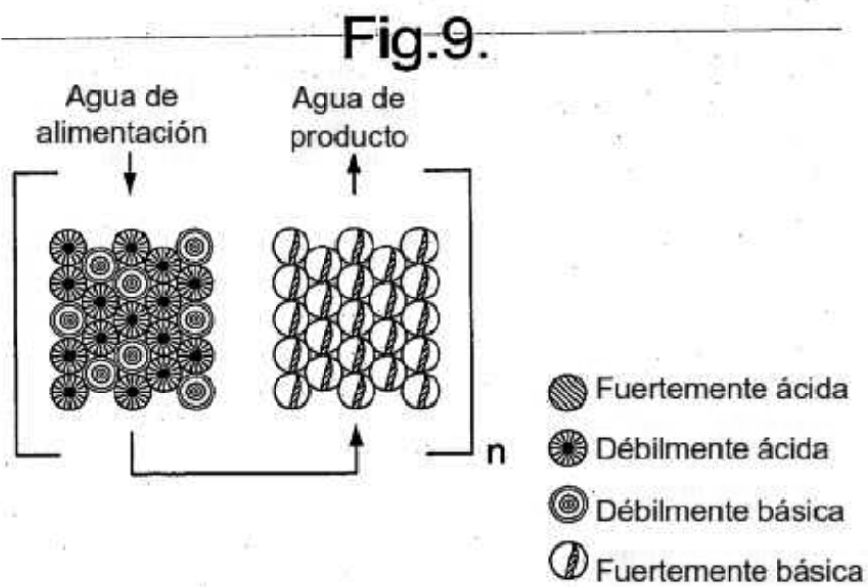
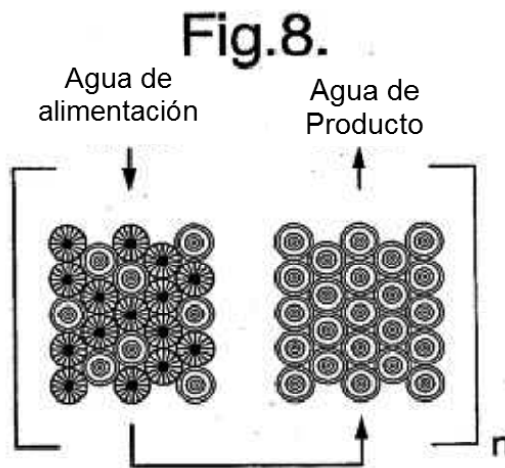
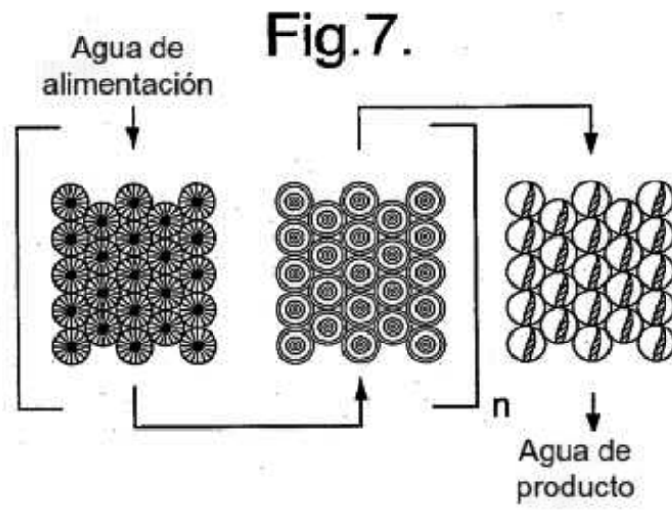


Fig.10.

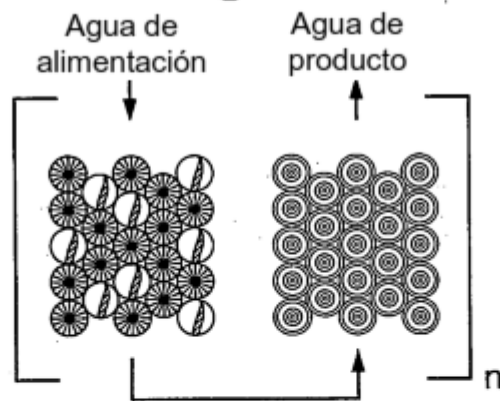


Fig.11.

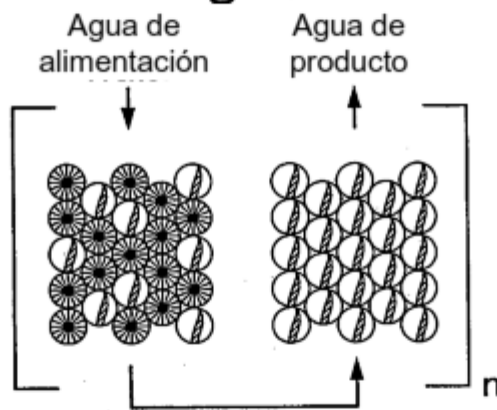


Fig.12.

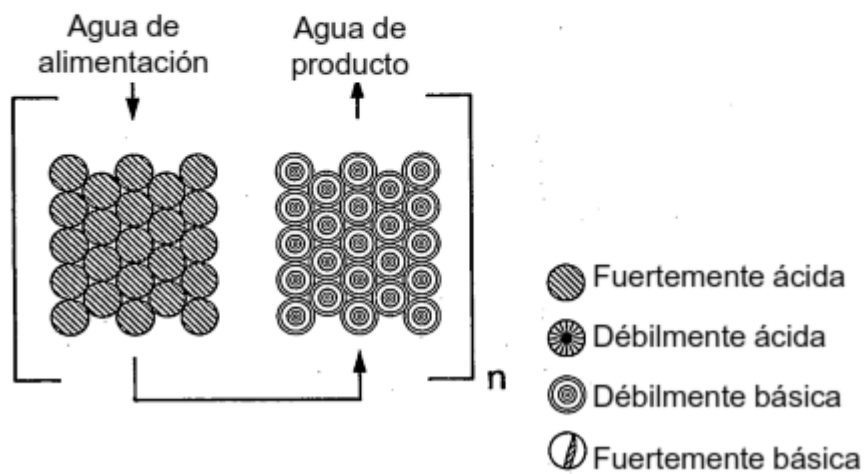


Fig.13.

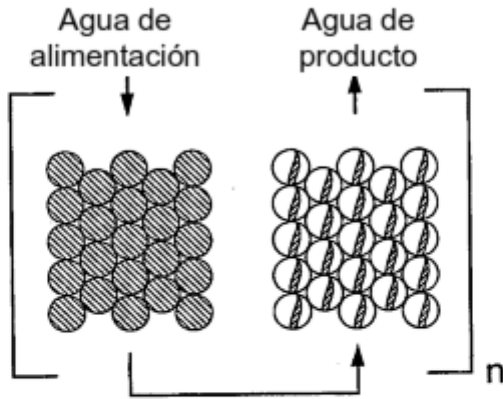


Fig.14.

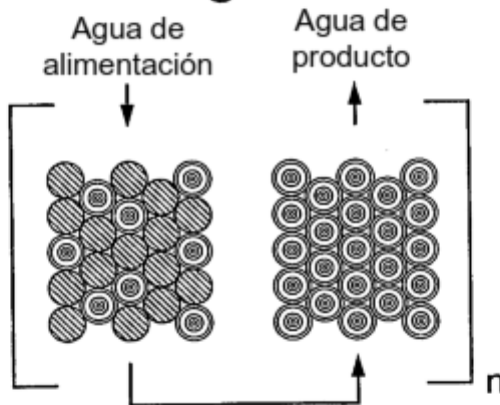


Fig.15.

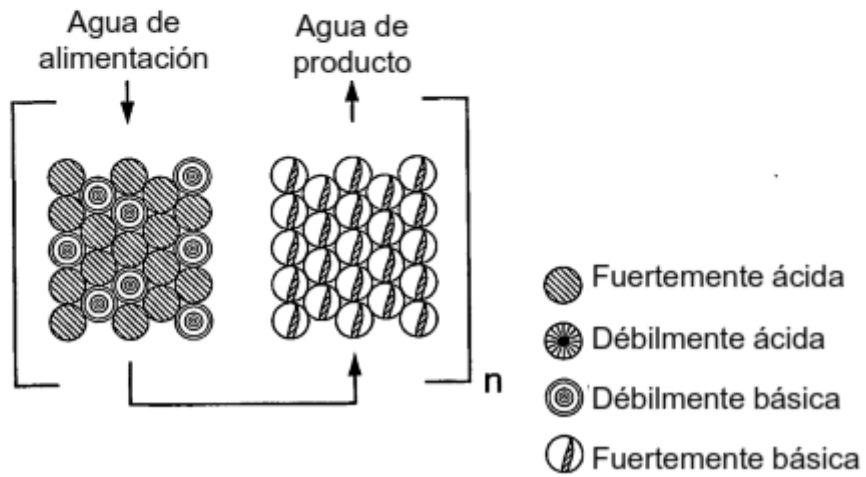


Fig.16.

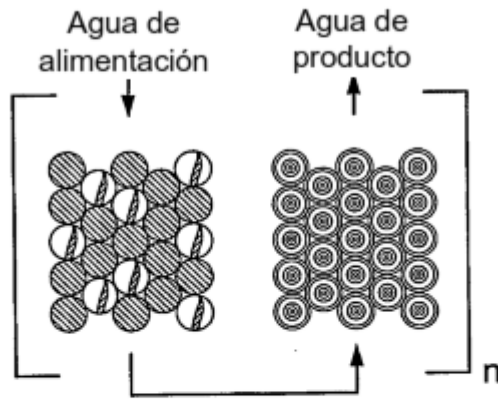


Fig.17.

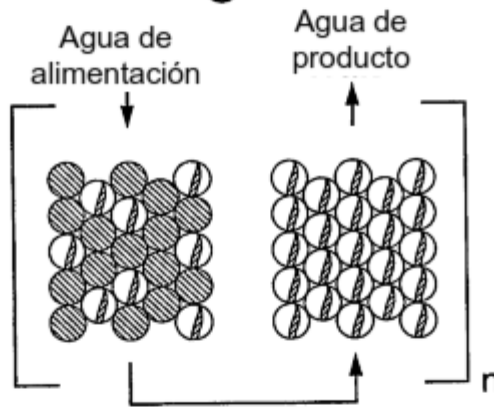
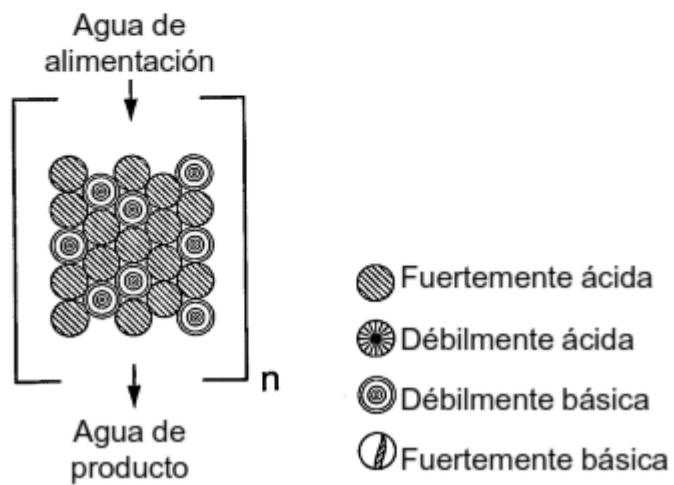


Fig.18.



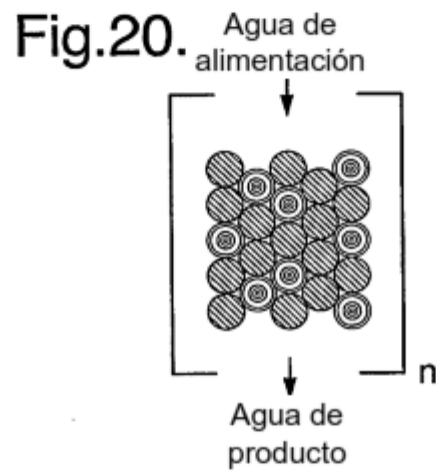
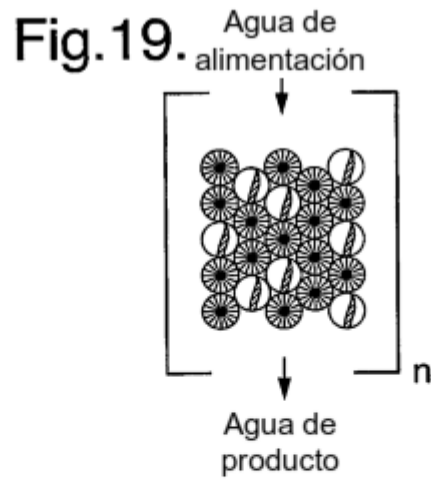


Fig.21.

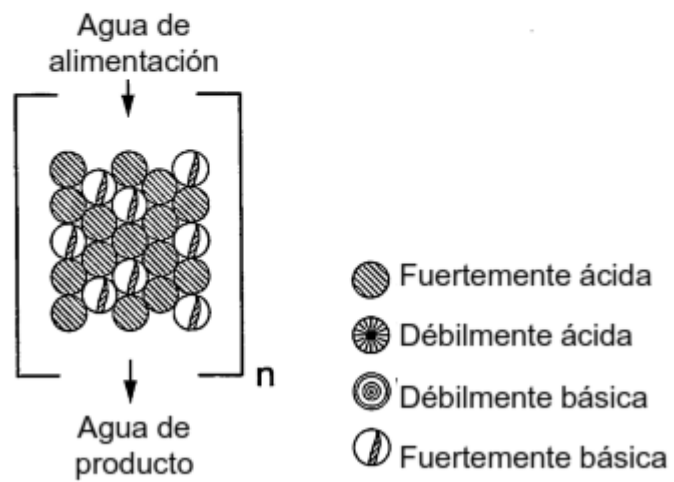


Fig.22.

