

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 189**

51 Int. Cl.:

<b>C11D 3/20</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/04</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/33</b>	(2006.01)
<b>C11D 17/00</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/37</b>	(2006.01)
<b>C11D 11/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2019 PCT/EP2019/053361**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2019 WO19162133**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2019 E 19703347 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2024 EP 3755775**

54 Título: **Composición de producto de detergente conformado que comprende aminopolicarboxilato**

30 Prioridad:

23.02.2018 EP 18158258  
 23.02.2018 EP 18158256  
 23.02.2018 EP 18158260  
 23.02.2018 EP 18158259  
 23.02.2018 EP 18158265  
 23.02.2018 EP 18158262  
 23.02.2018 EP 18158267  
 23.02.2018 EP 18158268  
 23.02.2018 EP 18158269  
 23.02.2018 EP 18158266  
 23.02.2018 EP 18158264

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.10.2024**

73 Titular/es:

**UNILEVER IP HOLDINGS B.V. (100.0%)**  
**Weena 455**  
**3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**ARLABOSSE, HÉLÈNE, JULIE, MARIE y**  
**MOLL, ROBERT, JAN**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 983 189 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

Composición de producto de detergente conformado que comprende aminopolicarboxilato

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un producto de detergente conformado. Particularmente, la presente invención se refiere a un producto de detergente conformado que comprende una fase amorfa sólida que comprende aminopolicarboxilato y agua.

10

**Antecedentes de la invención**

Los productos de detergente contienen normalmente varios componentes activos diferentes, incluyendo adyuvantes de detergencia, tensioactivos, enzimas y agentes blanqueantes. Los tensioactivos se emplean para eliminar manchas y suciedad y para dispersar los componentes liberados en el líquido de limpieza. Las enzimas ayudan a eliminar manchas rebeldes de proteínas, almidón y lípidos al hidrolizar estos componentes. Se usa blanqueador para eliminar manchas al oxidar los componentes que constituyen estas manchas. Con el fin de reducir los efectos negativos de, en particular, los iones de calcio y magnesio sobre la eliminación de manchas/suciedad se aplican habitualmente los denominados "adyuvantes de detergencia" (agentes complejantes) en los productos de detergente.

15

20

En la técnica se conocen productos de detergente conformados. Las pastillas de detergente son un ejemplo de un producto de detergente conformado. Las pastillas comprenden normalmente una mezcla de componentes que son sólidos a temperatura ambiente y componentes que son líquidos a temperatura ambiente. Los componentes sólidos están presentes habitualmente en forma granular para facilitar el procesamiento y la velocidad de disolución/dispersión. Las pastillas se preparan normalmente mediante el mezclado de los componentes de la pastilla seguido de la compactación para dar un cuerpo conformado.

25

En la técnica también se conocen productos de detergente conformados en forma de pastillas de múltiples fases. Estas pastillas de múltiples fases contienen una o más formulaciones de componentes presentes habitualmente en una disposición/cuerpo en capas con formación de inserto. Las formulaciones de componentes contenidas en las pastillas de múltiples fases están compuestas habitualmente por materiales comprimidos opacos.

30

Durante muchos años se han usado adyuvantes de detergencia a base de fósforo en una amplia variedad de productos de detergente. Algunos de los adyuvantes de detergencia a base de fósforo, tales como el fosfato de trisodio y el tripolifosfato de sodio (STPP), se han convertido en un punto de referencia en la industria de detergentes para lavavajillas por su excelente rendimiento. Como tal, generalmente se considera que los componentes adyuvantes de detergencia que contienen fósforo son adyuvantes de detergencia "de alto rendimiento". El uso de adyuvantes de detergencia a base de fósforo en productos de detergente ha conducido a problemas medioambientales tales como la eutrofización. Para reducir tales problemas, muchas jurisdicciones han emitido, o están en proceso de emitir, leyes y reglamentos para restringir la cantidad máxima de fósforo en los productos de detergente. Como tal, ha existido la necesidad de adyuvantes de detergencia alternativos más respetuosos con el medioambiente, que tengan una eficacia equivalente y que también sean económicos. Ejemplos de tales adyuvantes de detergencia alternativos son aminopolicarboxilatos, tales como ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA), ácido metilglicinodiacético (MGDA) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Un inconveniente de muchos de estos aminopolicarboxilatos es que tienden a ser higroscópicos.

35

40

45

El documento WO 2014/086662 da a conocer un material sólido de GLDA (es decir, un aminopolicarboxilato) que comprende una combinación de GLDA, ácido sulfúrico y cristales de sulfato de sodio. También se describe un procedimiento para producir una composición sólida de GLDA que comprende las etapas consecutivas de:

50

- combinar una sal de sodio de GLDA y ácido sulfúrico en una fase de alta actividad acuosa; y
- permitir la evaporación del agua a partir de dicha fase para producir un precipitado.

55

El documento WO2018/001027 A1 da a conocer un procedimiento para fabricar gránulos que contienen MGDA y GLDA. El documento WO2015/124384 A1 da a conocer una composición sin fosfato para lavavajillas en formato de dosis unitaria que comprende MGDA. El documento WO2015/000744 A1 da a conocer un procedimiento para limpiar vajillas manchadas con residuo de ácidos grasos usando una formulación que comprende del 1 al 50 % en peso de al menos un agente complejante seleccionado de sales de metales alcalinos de ácido cítrico, ácidos aminocarboxílicos y tripolifosfato de sodio. El documento WO2011/076769 A1 da a conocer partículas recubiertas de agente quelante GLDA.

60

Sería deseable disponer de productos de detergente conformados que comprendan aminopolicarboxilato sólido que proporcionen uno o más beneficios importantes del producto, tales como aspecto atractivo, estabilidad mejorada y propiedades de disolución/dispersión mejoradas.

65

Un objeto de la presente invención es proporcionar un producto de detergente conformado que contenga aminopolicarboxilato que proporcione tales beneficios.

## 5 Sumario de la invención

El objetivo anterior se logra, en un primer aspecto de la invención, mediante un producto de detergente conformado que comprende el 10-100 % en peso de una fase amorfa sólida y el 0-90 % en peso de una o más de otras fases sólidas, comprendiendo dicha fase amorfa sólida:

10

- el 25-88 % en peso de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato;
- el 10-60 % en peso de equivalente de ácido libre de un ácido, no siendo dicho ácido un aminopolicarboxilato;

15

- el 2-30 % en peso de agua;

en el que el producto de detergente conformado contiene al menos el 0,5 % en peso de tensioactivo.

20

Se descubrió inesperadamente que es posible preparar un producto de detergente conformado que contiene una fase amorfa sólida que comprende aminopolicarboxilato y agua. Esta fase amorfa puede proporcionarse en forma translúcida o incluso transparente. Incluso más ventajosamente, la fase amorfa puede ser brillante. Pueden producirse productos de detergente conformados muy atractivos al incorporar una fase amorfa sólida translúcida de este tipo como elemento visible.

25

La fase amorfa sólida mencionada anteriormente también puede aplicarse adecuadamente como recubrimiento externo, opcionalmente transparente, del producto de detergente conformado.

30

Se halló que es posible incorporar una cantidad significativa de ácido en la fase amorfa sólida del producto de detergente conformado mientras se conserva la amorficidad. La inclusión de ácido reduce significativamente la higroscopicidad de la fase amorfa sólida. Además, pueden incorporarse ácidos tales como el ácido cítrico en la fase amorfa sólida como componente adyuvante de detergencia adicional.

35

Se descubrió inesperadamente que puede prepararse una fase amorfa sólida que contiene aminopolicarboxilato, ácido y agua a partir de una disolución acuosa que contiene aminopolicarboxilato, ácido y al menos el 35 % en peso de agua al reducir el contenido de agua de la disolución hasta el 30 % en peso o menos para producir una mezcla desecada líquida mientras se mantiene la mezcla líquida a una temperatura de al menos 50 °C, seguido del enfriamiento de la mezcla desecada hasta una temperatura inferior a 25 °C para obtener la fase amorfa sólida.

40

Aunque los inventores no desean estar restringidos por la teoría, se cree que el líquido desecado que se forma al reducir el contenido de agua de la disolución hasta el 30 % en peso o menos es un material amorfo en su estado viscoso (o similar al caucho). Al enfriar el líquido desecado, aumenta la viscosidad hasta un nivel en el que el material se vuelve sólido.

45

En caso de que el líquido desecado se enfríe hasta una temperatura inferior a su temperatura de transición vítrea, puede obtenerse un sólido duro. Este procedimiento ofrece la ventaja de que permite la producción del material amorfo sólido en forma de fragmentos (conformados). Además, el procedimiento puede usarse para recubrir un sustrato sólido con el material amorfo sólido al recubrir el sustrato con la mezcla desecada líquida caliente y permitir el enfriamiento de la mezcla caliente.

50

## Descripción detallada

### Definiciones

55

El porcentaje en peso (% en peso) se basa en el peso total del producto de detergente conformado o de la fase amorfa sólida según se indique, a menos que se declare lo contrario. Se apreciará que la cantidad total en peso de los componentes no superará el 100 % en peso. Siempre que se cuantifique una cantidad o concentración de un componente en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, la cantidad cuantificada o concentración cuantificada se refiere a dicho componente por sí mismo, aunque sea una práctica habitual añadir un componente de este tipo en forma de una disolución o de una mezcla con uno o más de otros componentes.

60

Además, debe entenderse que el verbo "comprender" y sus conjugaciones se usan en su sentido no limitativo para significar que se incluyen los elementos que siguen a la palabra, pero no se excluyen los elementos no mencionados específicamente. Por último, la referencia a un elemento mediante el artículo indefinido "un/o" o "una" no excluye la posibilidad de que esté presente más de uno de los elementos, a menos que el contexto requiera claramente que haya uno y sólo uno de los elementos. Por tanto, el artículo indefinido "un/o" o "una" significa habitualmente "al menos uno". A menos que se especifique lo contrario, todas las mediciones se toman

65

en condiciones convencionales. Siempre que se mencione que un parámetro, tal como una concentración o una razón, es menor que un límite superior dado, debe entenderse que, en ausencia de un límite inferior especificado, el límite inferior para dicho parámetro es 0.

5 El término “distintiva”, tal como se usa en el presente documento en relación con la fase amorfa sólida, significa que esta fase es visualmente distinta/distinguible por el ojo de un humano no experto.

10 El término “aminopolicarboxilato” incluye sus ácidos parciales y completos, a menos que se especifique lo contrario. Se prefieren más las sales, en lugar de los ácidos completos, de los aminopolicarboxilatos, y se prefieren particularmente las sales alcalinas de los mismos.

El término “ácido” incluye sales alcalinas parciales o completas del mismo, a menos que se especifique lo contrario.

15 Las concentraciones expresadas en % en peso de “equivalente de ácido libre” se refieren a la concentración de un aminopolicarboxilato o un ácido expresada como % en peso, suponiendo que el aminopolicarboxilato de ácido está presente exclusivamente en forma completamente protonada. Las siguiente tabla muestra cómo pueden calcularse las concentraciones de equivalente de ácido libre para algunos aminopolicarboxilatos (anhídros) y algunas sales de ácido (anhídros).

20

	% en peso de sal	Factor de conversión	% en peso de equivalente de ácido libre
GLDA (sal de tetrasodio)	50	263,1/351,1	37,5
MGDA (sal de trisodio)	50	205,1/271,1	37,8
Ácido cítrico (sal de monosodio)	50	192,1/214,1	44,9
Acetato de sodio	50	60,0/82,0	36,6

25 El término “translucidez”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a la capacidad de la luz en el espectro visible de pasar a través de la primera fase sólida, al menos en parte. Para su cuantificación, preferiblemente se evalúa basándose en una longitud de paso de 0,5 cm a través de la primera fase sólida, midiendo la cantidad de luz que pasa a su través. Se considera que la primera fase sólida del producto de detergente conformado es translúcida si, en las condiciones de medición mencionadas anteriormente dentro del intervalo de longitudes de onda de 400 a 700 nm, presenta una transmitancia máxima de al menos el 5 %. Se considera que la primera fase sólida es transparente si, dentro del intervalo de longitudes de onda anteriormente mencionado, presenta una transmitancia máxima de al menos el 20 %. En este caso, la transmitancia se define como la razón entre la intensidad de luz medida después de que la luz haya pasado a través de la muestra de la primera fase sólida y la intensidad de luz medida cuando se ha retirado la muestra.

30 La fase amorfa sólida puede contener una pequeña cantidad de material no amorfo (homogéneamente disperso) (por ejemplo, impurezas), pero preferiblemente esta cantidad es inferior al 5 % en peso, más preferiblemente inferior al 2 % en peso, incluso más preferiblemente inferior al 1 % en peso, basándose el peso en la cantidad total de fase amorfa sólida, y lo más preferiblemente está esencialmente ausente.

35 El brillo es la fracción de luz que se refleja en una dirección especular (similar a un espejo). El ángulo de la luz incidente a la que se mide el brillo es de 20 grados para obtener una medición de “acabado de brillo alto”, 40 60 grados para “acabado de brillo medio” y 85 grados para “acabado mate”. Buenos atributos de brillo proporcionan una mejor apariencia visual y señalizan el rendimiento de limpieza de vidrio de la fase amorfa sólida. Estos valores de brillo se miden usando un dispositivo Rhopoint IQ (goniofotómetro; proveedor: Rhopoint Instruments) según las instrucciones del proveedor. Para medir el brillo de la fase amorfa sólida, esto se realiza sobre una muestra (aislada, continua) de la fase amorfa sólida, que tiene un grosor de 0,5 cm, una superficie lisa plana (por ejemplo, conformada como un disco o una placa) y usando papel blanco como fondo (papel 100 % 45 reciclado, blanco brillante; proveedor: Office Depot).

Ventajosamente, la fase amorfa sólida presenta las siguientes propiedades de brillo para proporcionar una apariencia visual incluso mejor:

50

• Una reflectancia especular a 20 grados de luz incidente de al menos el 5 %, el 10 %, el 15 %, el 20 %, el 25 %, el 30 %, el 35 %, el 40 %, el 45 %, el 50 %, el 55 % e incluso más preferiblemente al menos el 60 %. Preferiblemente, una reflectancia a 20 grados de como máximo el 95 %, el 90 %, el 85 %, el 80 % y más preferiblemente como máximo el 75 %. Siendo la reflectancia más ventajosa a 20 grados de desde el 40 hasta el 55 85 %, más preferiblemente desde el 50 hasta el 80 % e incluso más preferiblemente desde el 55 hasta el 75 %.

• Una reflectancia especular a 60 grados de luz incidente de al menos el 5 %, el 10 %, el 15 %, el 20 %, el 25 %, el 30 %, el 35 %, el 40 %, el 45 %, el 50 %, el 55 % e incluso más preferiblemente al menos el 60 %.

el 30 %, el 35 %, el 40 %, el 45 %, el 50 %, el 55 %, el 60 %, el 65 %, el 70 %, el 75 %, el 80 %, el 85 %. Preferiblemente, una reflectancia a 60 grados de como máximo el 99,5 %, el 99,0 %, el 98,5 % y más preferiblemente el 98,0 %. Siendo la reflectancia más ventajosa a 60 grados de desde el 50 hasta el 99,5 %, más preferiblemente desde el 70 hasta el 99,0 % e incluso más preferiblemente desde el 80 hasta el 98,5 %.

5

• Una reflectancia especular a 85 grados de luz incidente de al menos el 5 %, el 10 %, el 15 %, el 20 %, el 25 %, el 30 %, el 35 %, el 40 %, el 45 %, el 50 %, el 55 % e incluso más preferiblemente al menos el 60 %. Preferiblemente, una reflectancia a 85 grados de como máximo el 95 %, el 90 %, el 85 %, el 80 % y más preferiblemente como máximo el 75 %. Siendo la reflectancia más ventajosa a 85 grados de desde el 40 hasta el 85 %, más preferiblemente desde el 50 hasta el 80 % e incluso más preferiblemente desde el 55 hasta el 75 %.

10

Por supuesto, incluso más ventajosamente, la fase amorfa sólida presenta la reflectancia preferida a 20, 60 y 85 grados en combinación (es decir, presenta un buen acabado de brillo alto y un buen acabado de brillo medio y un buen acabado mate).

15

#### Aminopolicarboxilato

Los aminopolicarboxilatos se conocen bien en la industria de detergentes y a veces se denominan quelantes de aminocarboxilato. Generalmente se aprecia que son adyuvantes de detergencia fuertes.

20

Según una realización preferida, el aminopolicarboxilato empleado según la presente invención es un aminopolicarboxilato quiral. La quiralidad es una propiedad geométrica de las moléculas inducida por las moléculas que tienen al menos un centro quiral. Las moléculas quirales no son superponibles sobre su imagen especular. El aminopolicarboxilato quiral, tal como se usa en la invención, puede comprender todas sus imágenes especulares moleculares.

25

Los aminopolicarboxilatos quirales y preferidos son ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA), ácido metilglicinodiacético (MGDA), ácido etilendiaminodisuccínico (EDDS), ácido iminodisuccínico (IDS), ácido iminodimálico (IDM), o una mezcla de los mismos, son más preferidos GLDA, MGDA, EDDS, o una mezcla de los mismos, y son incluso más preferidos GLDA y MGDA, o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, el aminopolicarboxilato, tal como se usa en la fase amorfa sólida, es esencialmente GLDA y/o MGDA. El aminopolicarboxilato quiral puede ser una mezcla de aminopolicarboxilatos quirales. En el caso de GLDA, preferiblemente está presente predominantemente (es decir, en más del 80 % molar) en una de sus formas quirales.

35

Ejemplos de aminopolicarboxilatos no quirales son ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido iminodiacético (IDA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido hidroxietiliminodiacético (HEIDA) ácido aspártico-ácido dietoxisuccínico (AES), ácido aspártico-ácido N,N-diacético (ASDA), ácido hidroxietilendiaminotetraacético (HEDTA), ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEEDTA), ácido iminodifumárico (IDF), ácido iminoditartárico (IDT), ácido iminodimaleico (IDMAL), ácido etilendiaminodifumárico (EDDF), ácido etilendiaminodimálico (EDDM), ácido etilendiaminoditartárico (EDDT), ácido etilendiaminodimaleico (EDDMAL) y ácido dipicolínico. Los aminopolicarboxilatos no quirales están presentes preferiblemente en una cantidad de como máximo el 10 % en peso, más preferiblemente como máximo el 5 % en peso e incluso más preferiblemente están esencialmente ausentes de la fase amorfa sólida del producto de detergente conformado de la invención.

45

La fase amorfa sólida de la invención comprende preferiblemente desde el 30 hasta el 70 % en peso de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato. Más preferiblemente, el contenido de aminopolicarboxilato es de desde el 32 hasta el 68 % en peso de equivalente de ácido libre e incluso más preferiblemente desde el 35 hasta el 60 % en peso de equivalente de ácido libre.

50

En una realización preferida, la fase amorfa contiene al menos el 25 % en peso, más preferiblemente al menos el 30 % en peso, incluso más preferiblemente al menos el 35 % en peso, de equivalente de ácido libre de GLDA, MGDA, EDDS, IDS, IDM o mezclas de los mismos. En otra realización preferida, la fase amorfa contiene al menos el 25 % en peso, más preferiblemente al menos el 30 % en peso, incluso más preferiblemente al menos el 35 % en peso, de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato de GLDA, MGDA, EDDS o mezclas de los mismos.

55

#### Ácido

60

La fase amorfa sólida de la presente invención comprende un ácido, no siendo dicho ácido un aminopolicarboxilato.

Tal como se explicó anteriormente en el presente documento, se descubrió inesperadamente que es posible preparar una fase amorfa sólida que contiene aminopolicarboxilato, agua y ácido. Se halló que esta fase amorfa sólida estaba libre de cristales del aminopolicarboxilato y del ácido, tal como se mide mediante WAXS usando el

65

método presentado en los ejemplos. Sin desear estar restringidos por la teoría, se cree que la interacción molecular del aminopolicarboxilato con el ácido (aunque no esté unido covalentemente al mismo) impide la cristalización de cualquiera de estos componentes. Por tanto, otro beneficio de la composición según la invención es que la composición puede estar libre de inhibidores de la formación de cristales adicionales añadidos.

5

En una realización preferida, el ácido es un ácido orgánico. El ácido orgánico usado en la fase amorfa sólida según la invención puede ser cualquier ácido orgánico. Se lograron resultados particularmente buenos con ácidos orgánicos que son poliácidos (es decir, ácidos que tienen más de un grupo ácido carboxílico), y más particularmente con ácidos orgánicos que son dicarboxilatos o tricarboxilatos.

10

El ácido orgánico empleado según la invención comprende preferiblemente de 3 a 25 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 15 átomos de carbono.

15

En general, puede usarse cualquier ácido orgánico, pero en vista de la aceptación por parte del consumidor, los ácidos orgánicos son preferiblemente aquellos que también se producen de manera natural, tales como en plantas. Como tal, los ácidos orgánicos a destacar son ácido acético, ácido cítrico, ácido aspártico, ácido láctico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, sus sales, o mezclas de los mismos. De estos, son de particular interés ácido cítrico, ácido aspártico, ácido acético, ácido láctico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico, sus sales, o mezclas de los mismos. Se prefieren incluso más ácido cítrico, ácido láctico, ácido acético y ácido aspártico. El ácido cítrico y/o su sal son especialmente beneficiosos ya que, además de actuar como adyuvante de detergencia, también son altamente biodegradables. Como tal, la fase amorfa sólida más preferida de la invención comprende (y esencialmente es) ácido cítrico, sal de citrato, o una mezcla de los mismos. En general, se prefieren más los ácidos de los ácidos orgánicos que sus equivalentes de sal alcalina.

20

En una realización preferida, la fase amorfa sólida comprende desde el 15 hasta el 55 % en peso de equivalente de ácido libre del ácido. Se prefiere más una cantidad total del ácido de desde el 20 hasta el 52 % en peso de equivalente de ácido libre, más preferiblemente de desde el 25 hasta el 50 % en peso de equivalente de ácido libre.

25

Se lograron mejores resultados con determinadas razones en peso del aminopolicarboxilato y el ácido en la fase amorfa sólida. Por tanto, se prefiere que la razón en peso de aminopolicarboxilato con respecto a ácido sea desde 1:2 hasta 1:0,15, preferiblemente desde 1:1,5 hasta 1:0,4, más preferiblemente desde 1:1,4 hasta 1:0,5, basándose en el peso de los equivalentes de ácido libre.

30

Preferiblemente, la fase amorfa sólida contiene al menos el 10 % en peso, más preferiblemente al menos el 15 % en peso, incluso más preferiblemente al menos el 20 % en peso, lo más preferiblemente al menos el 25 % en peso de equivalente de ácido libre de un ácido seleccionado de ácido acético, ácido cítrico, ácido aspártico, ácido láctico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y combinaciones de los mismos. En una realización particularmente preferida, la fase amorfa sólida contiene al menos el 10 % en peso, más preferiblemente al menos el 15 % en peso, incluso más preferiblemente al menos el 20 % en peso, lo más preferiblemente al menos el 25 % en peso, de equivalente de ácido libre de un ácido dicarboxílico y/o tricarboxílico que tiene un peso molecular de menos de 500 Dalton, más preferiblemente de menos de 400 Dalton y lo más preferiblemente de menos de 300 Dalton.

35

En una realización particularmente preferida de la invención, la fase amorfa sólida contiene al menos el 10 % en peso, más preferiblemente al menos el 15 % en peso, incluso más preferiblemente al menos el 20 % en peso, lo más preferiblemente al menos el 25 % en peso, de equivalente de ácido libre de ácido cítrico.

40

Las combinaciones más preferidas de aminopolicarboxilato y ácido comprenden un aminopolicarboxilato quiral y un ácido orgánico.

45

Se prefieren particularmente combinaciones que comprenden GLDA y ácido cítrico; o MGDA y ácido cítrico.

50

Se halló que la fase amorfa sólida de la presente invención puede hacerse sustancialmente más plástica (menos sólida) al calentar la fase amorfa hasta una temperatura de al menos 50 °C. Este comportamiento termoplástico puede usarse adecuadamente en la preparación del producto de detergente conformado, por ejemplo, al introducir la fase amorfa plastificada en un molde y solidificar la fase amorfa plastificada dentro del molde mediante enfriamiento. Además, la fase amorfa plastificada puede extenderse como una capa sobre un sustrato sólido seguido de enfriamiento para solidificar la capa de fase amorfa.

55

#### Agua

60

La fase amorfa sólida del producto de detergente conformado comprende desde el 2 hasta el 30 % en peso de agua. Se halló sorprendentemente que un contenido de agua de este tipo proporciona una fase amorfa sólida

con un buen equilibrio de dureza y plasticidad. Dependiendo del nivel de agua, la fase amorfa sólida puede ser un sólido duro (nivel de agua de desde el 2 hasta el 20 % en peso) o un sólido blando (nivel de agua por encima del 20 hasta el 30 % en peso). En general, la fase amorfa sólida que tiene un nivel de agua de desde el 2 hasta el 30 % en peso es generalmente plástica (más a niveles de agua superiores). Esto ofrece la ventaja práctica significativa de que la fase amorfa sólida puede trabajarse (a máquina) más fácilmente con baja probabilidad de rotura o formación de fisuras. Además, no sin importancia, puede proporcionar una experiencia sensorial mejorada cuando se manipula por parte del consumidor. Se lograron mejores resultados con desde el 5 hasta el 25 % en peso de agua y todavía mejores con desde el 6 hasta el 20 % en peso de agua. Estos últimos intervalos proporcionan un óptimo adicional entre dureza adecuada, fragilidad reducida y plasticidad.

La actividad acuosa,  $a_w$ , de la fase amorfa sólida puede ser de 0,7 o inferior. Se prefiere una actividad acuosa,  $a_w$ , de como máximo 0,6 y se prefiere además de como máximo 0,5. En cuanto al límite inferior preferido de la actividad acuosa,  $a_w$ , puede ser de 0,15.

#### 15 Perfil de pH

La fase amorfa sólida de la invención tiene preferiblemente el siguiente perfil de pH: el pH de una disolución de la fase amorfa sólida preparada disolviendo la fase amorfa sólida en agua en una razón en peso de 1:1 es de como máximo 10,0, tal como se mide a 25 °C. Un perfil de pH de este tipo mejora la estabilidad de la fase amorfa sólida. Se lograron resultados particularmente buenos cuando dicho perfil de pH era de como máximo 9,0, más preferiblemente de como máximo 8,0. En general, muchos productos de detergente son alcalinos. Como tal, por motivos prácticos y para aumentar la libertad de formulación, preferiblemente el pH de una disolución preparada disolviendo el 1 % en peso de la fase amorfa sólida en agua es de al menos 5,0 y más preferiblemente de al menos 6,0 y lo más preferiblemente de al menos 6,5.

#### 25 Componentes adicionales

La fase amorfa sólida de la invención puede comprender componentes adicionales, tales como componentes activos detergentes adicionales.

Se observaron resultados particularmente buenos cuando estaba comprendido adicionalmente polímero de policarboxilato en la fase amorfa sólida en una cantidad de desde el 1 hasta el 50 % en peso, basándose el peso en el equivalente de ácido libre. El término "polímero de policarboxilato" en este caso se usa para cubrir también la forma de ácido y es diferente del ácido que está presente en la fase amorfa sólida. Se demostró que la adición de polímero de policarboxilato mejoraba adicionalmente de manera sorprendente la plasticidad de la fase amorfa sólida, así como aumentaba la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la fase amorfa sólida. La plasticidad mejorada es beneficiosa ya que facilita el trabajo (mecánico) de las fases amorfas sólidas y facilita la fabricación del producto de detergente que comprende la fase amorfa sólida. Una mayor temperatura de transición vítrea es beneficiosa ya que ayuda a la estabilidad de la fase amorfa sólida durante el almacenamiento y la manipulación, en particular en vista de las tensiones por temperatura. Dicho esto, una temperatura de transición vítrea que no sea demasiado alta ayudará a la rápida disolución del producto en agua templada ya que ayuda a licuar la fase amorfa sólida durante su uso al aumentar el área de superficie.

Preferiblemente, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la fase amorfa sólida es menor de 80 °C, más preferiblemente de desde 10 hasta 60 °C, incluso más preferiblemente de desde 15 hasta 50 °C y lo más preferiblemente de desde 20 hasta 40 °C. Se observaron mejoras adicionales cuando la fase amorfa sólida comprendía desde el 1,5 hasta el 15 % en peso de polímero de policarboxilato, y una cantidad todavía más preferida es de desde el 1,8 hasta el 8 % en peso, basándose en el equivalente de ácido libre.

Los polímeros de policarboxilato adecuados tienen una masa molar promedio  $M_w$  de desde 500 hasta 500.000. Pueden estar modificados o no modificados, pero preferiblemente no están modificados. También pueden ser copolímeros u homopolímeros, aunque los homopolímeros se consideran más beneficiosos.

Sorprendentemente, se observó que si la fase amorfa sólida del producto de detergente conformado comprendía polímero de policarboxilato, se reducía la higroscopicidad. Esta reducción era más pronunciada si el polímero de policarboxilato usado tenía un menor peso molecular. Por supuesto, presentar una higroscopicidad reducida es beneficioso ya que ayuda a mejorar la estabilidad del producto de detergente conformado, y generalmente aumenta la vida útil de almacenamiento. Los polímeros de policarboxilato que tenían una masa molar promedio ( $M_w$ ) de desde 900 hasta 100.000, más preferiblemente de 1100 a 10.000, proporcionaron mejores resultados en cuanto a mejorar adicionalmente la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la plasticidad y la higroscopicidad.

Preferiblemente, la fase amorfa sólida comprende al menos el 0,3 % en peso, más preferiblemente al menos el 0,6 % en peso, incluso más preferiblemente al menos el 1 % en peso y lo más preferiblemente al menos el 1,8 % en peso de equivalente de ácido libre de polímero de policarboxilato seleccionado de poli(acrilato), copolímeros de poli(acrilato), polimaleato, copolímeros de polimaleato, polimetacrilato, copolímeros de polimetacrilato, poli(metacrilato de metilo), copolímeros de poli(metacrilato de metilo), poliaspartato, copolímeros de

poliaspartato, polilactato, copolímeros de polilactato, poliitaconatos, copolímeros de poliitaconatos, y combinaciones de los mismos.

5 Polímeros de policarboxilato muy preferidos son los poliacrilatos. Los poliacrilatos adecuados están disponibles comercialmente, tales como de BASF con el nombre comercial Sokalan PA 13 PN, Sokalan PA 15, Sokalan PA 20 PN, Sokalan PA 20, Sokalan PA 25 PN, Sokalan PA 30, Sokalan 30 CL, Sokalan PA 40, Sokalan PA 50, Sokalan PA 70 PN, Sokalan PA 80 S y Sokalan PA 110 S.

10 Se prefieren los poliacrilatos que están parcial o completamente neutralizados.

Como tal, son muy preferidos para su uso en la fase amorfa sólida de la invención los poliacrilatos que presentan las siguientes propiedades combinadas:

- 15
- presentes en una cantidad de desde el 2 hasta el 25 % en peso, basándose en el equivalente de ácido libre; y
  - que están parcial o completamente neutralizados; y
  - que tienen una masa molar promedio (Mw) de desde 500 hasta 500.000; y
- 20
- que son homopolímeros.

Dado lo anterior, se deduce que son todavía más preferidos los poliacrilatos que presentan las siguientes propiedades combinadas:

- 25
- usados en una cantidad de desde el 3 hasta el 15 % en peso, basándose en el equivalente de ácido libre; y
  - que están parcial o completamente neutralizados; y
- 30
- que tienen una masa molar promedio (Mw) de desde 900 hasta 100.000; y
  - que son homopolímeros.

35 La fase amorfa sólida de la invención puede estar coloreada, dependiendo del aminopolicarboxilato y del ácido usados, y, por ejemplo, tiene un matiz amarillento. La translucidez de tal fase amorfa sólida puede mejorarse adicionalmente mediante la adición de un colorante opuesto de la rueda de colores, que es preferiblemente un tinte. Por ejemplo, el amarillo se opone al azul en la rueda de colores, y el violeta se opone al verde. Esto hará que la fase amorfa sólida, en esencia, sea más incolora, lo que puede ser preferido. Cabe destacar que es necesario que los tintes típicos se añadan en cantidades relativamente pequeñas para que sean eficaces. Por tanto, se sugiere que su nivel no esté por encima del 0,5 % en peso y preferiblemente sea de como máximo el

40 0,2 % en peso.

45 La fase amorfa contiene preferiblemente no más del 30 % en peso de componentes distintos de aminopolicarboxilato, ácido, poliacrilato, colorantes y agua, más preferiblemente no más del 20 % en peso, todavía incluso más preferiblemente no más del 10 % en peso, todavía incluso más preferiblemente no más del 5 % en peso, todavía incluso más preferiblemente no más del 2 % en peso y todavía incluso más preferiblemente que no haya presente esencialmente ningún componente adicional.

#### Procedimiento para fabricar la fase amorfa sólida

50 Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de preparación de la fase amorfa sólida, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 55
- proporcionar una disolución acuosa del aminocarboxilato y el uno o más componentes solubles en agua, comprendiendo dicha disolución acuosa:
    - el 5-45 % en peso de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato;
    - el 2-40 % en peso de equivalente de ácido libre del ácido;
- 60
- al menos el 35 % en peso de agua;
- retirar agua de la disolución acuosa mediante evaporación a una temperatura de al menos 50 °C para producir una mezcla desecada líquida que tiene un contenido de agua de no más del 30 % en peso; y
- 65
- reducir la temperatura de la mezcla desecada hasta menos de 25 °C para obtener la fase amorfa sólida.

El procedimiento para fabricar la fase amorfa sólida según la invención tiene el beneficio de ser tanto sencillo como económico y omite la necesidad de añadir inhibidores de la formación de cristales adicionales.

5 La combinación de los componentes en la primera etapa (es decir, la etapa I) puede realizarse en cualquier orden. La cantidad de agua que va a usarse para proporcionar la disolución acuosa de manera beneficiosa es suficiente para disolver por completo los componentes a) y b) a la temperatura de ebullición para simplificar el procesamiento. Tanto el aminopolicarboxilato como el ácido orgánico pueden añadirse como disoluciones  
10 acuosas previamente preparadas independientes, lo que se prefiere para simplificar adicionalmente el procesamiento. Tal como se indica, una etapa I preferida añade a) como sal (parcialmente) alcalina y b) como ácido. Puede requerirse la adición de agua adicional y/o la aplicación de calor para disolver por completo los componentes ya que puede formarse un precipitado cuando se combina el aminopolicarboxilato con ácido.

15 Puede aplicarse calor para disolver (más rápidamente) los componentes a) y b). Se prefiere aplicar calor en la etapa I ya que no sólo reduce el tiempo para disolver (si es necesario) los componentes a) y b), sino que también puede reducir la cantidad de agua necesaria para proporcionar la disolución, ahorrando costes. Además, tener menos agua en la disolución proporcionada en la etapa I puede ahorrar tiempo para completar la etapa II del procedimiento. Preferiblemente, en la etapa I, se proporciona una disolución acuosa que tiene una temperatura de al menos 50 °C, más preferiblemente de al menos 70 °C, incluso más preferiblemente de al menos 90 °C y lo  
20 más preferiblemente de al menos 100 °C.

25 La disolución acuosa en la etapa I debe ser homogénea al menos en lo que respecta al aminopolicarboxilato, al ácido y al agua. Más preferiblemente, la disolución acuosa es completamente homogénea. Como tal, se prefiere particularmente que la disolución acuosa de la etapa I se someta a mezclado físico. La disolución acuosa proporcionada en la etapa I puede ser viscosa. Añadir una gran cantidad de agua en la etapa I significa que es necesario retirar más agua en la etapa II, lo que requiere tiempo y/o energía adicionales. Como tal, preferiblemente la disolución acuosa proporcionada en la etapa I comprende desde el 40 hasta el 93 % en peso de agua, preferiblemente desde el 45 hasta el 85 % en peso.

30 La fase amorfa sólida final se caracteriza por un perfil de pH de como máximo 10,0, basándose en una disolución de la fase amorfa sólida en agua en una razón en peso fase amorfa sólida:agua de 1:1, tal como se mide a 25 °C. Esto puede lograrse fácilmente ajustando adecuadamente el pH de la disolución acuosa por consiguiente, preferiblemente en la etapa I según medios convencionales. Por ejemplo, puede aplicarse un uso equilibrado de formas de sales ácidas o (parcialmente) neutralizadas de los componentes a) y b).  
35

En la segunda etapa del procedimiento (es decir, la etapa II), se retira agua de la disolución acuosa proporcionada en la etapa I mediante evaporación a una temperatura de al menos 50 °C, para proporcionar un contenido de agua de desde el 2 hasta el 30 % en peso. Preferiblemente, se retira agua de la disolución acuosa mediante evaporación a una temperatura de al menos 70 °C, más preferiblemente al menos 90 °C y lo más preferiblemente al menos 100 °C.  
40

El modo preferido de retirar agua en la etapa II es aplicando calor suficiente para llevar a ebullición la disolución acuosa proporcionada en la etapa I. Esto permite una rápida retirada de agua, lo que es ventajoso para obtener los beneficios de la fase amorfa sólida según la invención. Como tal, la retirada de agua puede realizarse mediante cualquier medio adecuado, pero preferiblemente es tal que la retirada de agua sea simultánea con la ebullición en condiciones ambientales por lo demás convencionales o más rápida.  
45

Se prefiere que la etapa II no implique secado por pulverización. Se considera que el secado por pulverización fomenta la formación de cristales y, por tanto, reduce la translucidez de la fase amorfa sólida resultante.  
50

En la tercera etapa del procedimiento (es decir, la etapa III), la temperatura de la mezcla desecada se reduce hasta menos de 25 °C para obtener una fase amorfa sólida. Preferiblemente, la temperatura se reduce hasta desde 20 hasta 25 °C. La etapa III puede realizarse mediante el uso de enfriamiento pasivo o activo. El enfriamiento activo puede realizarse usando cualquier medio convencional, tal como mediante refrigeración.  
55

En una etapa III particularmente preferida, el enfriamiento de la mezcla desecada se logra mediante intercambio de calor con el resto de las partes del producto de detergente. En este sentido, se prefiere particularmente que la "fase amorfa sólida" se aplique en forma líquida/viscosa que tiene una temperatura elevada sobre el resto del producto de detergente y se permita que solidifique *in situ* para su solidificación (adicional).  
60

Preferiblemente, la fase amorfa sólida según la invención puede obtenerse mediante el procedimiento según la invención. Se mostró que las fases amorfas sólidas preparadas según el procedimiento de las invenciones eran muy beneficiosas en vista de los atributos indicados.  
65

Producto de detergente conformado

El término "sólido" según la invención es según su uso habitual. Por ejemplo, una copa de vino se considera un sólido en el uso habitual, aunque en un sentido físico estricto es un líquido extremadamente viscoso.

5 Preferiblemente, la fase amorfa sólida que está presente en el producto de detergente conformado está presente en al menos un volumen continuo de desde 0,1 hasta 20 cm<sup>3</sup>, más preferiblemente desde 0,2 hasta 15 cm<sup>3</sup>, incluso más preferiblemente desde 0,4 hasta 10 cm<sup>3</sup>, lo más preferiblemente desde 0,5 hasta 5 cm<sup>3</sup>. Dichos volúmenes preferidos permiten que la fase amorfa sólida distintiva de la invención sea fácilmente visible a simple vista, lo que le permite que se aprecie por su apariencia visual. La fase amorfa sólida puede estar presente en cualquier forma adecuada.

10

La fase amorfa sólida tiene preferiblemente una transmitancia máxima dentro del intervalo de longitudes de onda de 400 a 700 nm de al menos el 5 %, más preferiblemente de al menos el 10 %, incluso más preferiblemente de al menos el 20 %, aún más preferiblemente de al menos el 25 % y lo más preferiblemente de al menos el 30 %. Según otra preferencia, la fase amorfa sólida tiene una transmitancia promedio en el intervalo de longitudes de onda de 400 a 700 nm de al menos el 5 %, más preferiblemente de al menos el 10 %, incluso más preferiblemente de al menos el 20 % y lo más preferiblemente de al menos el 25 %.

15

El producto de detergente conformado de la invención comprende el 10-100 % en peso de la fase amorfa sólida y el 0-90 % en peso de una o más de otras fases sólidas. Se prefiere que el producto de detergente conformado comprenda el 10-90 % en peso de la fase amorfa sólida y el 10-90 % en peso de una segunda fase sólida. Ejemplos de productos de detergente conformados que contienen la fase amorfa sólida en combinación con una segunda fase sólida son pastillas que se recubren con la fase amorfa sólida. Otro ejemplo son pastillas multicapa que contienen una o más capas de la fase amorfa sólida y una o más capas de una segunda fase sólida.

20

Preferiblemente, la segunda fase sólida es visualmente distinta de la fase amorfa sólida. Es ventajoso que la fase amorfa sólida sea translúcida o transparente y la segunda fase sólida sea opaca.

25

Preferiblemente, el producto de detergente conformado de la invención es un producto de detergente para lavavajillas, un producto de detergente para el lavado de ropa o un producto de detergente de bloque para el borde del inodoro. Lo más preferiblemente, el producto de detergente conformado es un producto de detergente para lavavajillas.

30

En el caso de productos de detergente para lavavajillas, la cantidad particularmente preferida de la fase amorfa sólida es de desde el 5 hasta el 60 % en peso, más preferiblemente desde el 10 hasta el 50 % en peso e incluso más preferiblemente desde el 15 hasta el 40 % en peso.

35

En el caso de productos de detergente para el lavado de ropa, la cantidad particularmente preferida de la fase amorfa sólida de la invención es de desde el 10 hasta el 60 % en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 50 % en peso e incluso más preferiblemente desde el 25 hasta el 35 % en peso.

40

En el caso de productos de detergente para el borde de la taza del inodoro, la cantidad particularmente preferida de la fase amorfa sólida de la invención es de desde el 10 hasta el 85 % en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 80 % en peso e incluso más preferiblemente desde el 40 hasta el 70 % en peso.

45

Puede mejorarse el carácter distintivo de la fase amorfa sólida del producto de detergente conformado mediante una coloración distintiva adecuada. Esto puede realizarse haciendo que sea de un color más o menos intenso (por ejemplo, incolora). Preferiblemente, por supuesto, cuando se aplica coloración, se mantiene la translucidez en un grado apreciable. Generalmente, los colorantes, tales como tintes y/o pigmentos, son eficaces en bajas cantidades y, como tal, normalmente esto no es problemático. En cualquier caso, se prevé particularmente que la fase amorfa sólida de la invención se use en un producto de detergente y mejore la apariencia visual del mismo.

50

El producto de detergente de la invención puede estar presente en cualquier forma adecuada, tal como en la forma de una pastilla. La fase amorfa sólida puede estar presente en el producto de detergente de la invención en cualquier forma o formas adecuada(s), tal(es) como en una o más capas, líneas (por ejemplo, varillas, barritas), formas esféricas o cuboides, o combinaciones de los mismos. Las siguientes son formas preferidas: cuboide, cilindro, esfera, barra, barra en X, pirámide, prisma, cono, cúpula y tubo (circular). De estas, las formas más preferidas son barra, barra en X, cilindro, cuboide, tubo (circular) y esfera.

55

En una realización preferida, el producto de detergente conformado tiene un peso unitario de 5 a 50 gramos, más preferiblemente un peso unitario de 10 a 30 gramos, incluso más preferiblemente un peso unitario de 12 a 25 gramos.

60

Preferiblemente, el producto de detergente conformado es una pastilla.

65

Cualquiera que sea la disposición geométrica del producto de detergente, se prefiere que al menos parte de la fase amorfa sólida forme parte de la superficie del producto de detergente. Más preferiblemente, al menos el

10 %, el 20 %, el 30 %, el 40 % y más preferiblemente al menos el 50 % del área de superficie del producto de detergente está formada por la fase amorfa sólida. Preferiblemente, como máximo el 95 %, el 90 % y más preferiblemente como máximo el 85 % del área de superficie del producto de detergente está formada por la fase amorfa sólida.

5

La fase amorfa sólida del producto de detergente conformado puede actuar como matriz y contener parte o la totalidad de los componentes adicionales en el producto de detergente. En este sentido, la fase amorfa sólida de la invención puede usarse para formar un revestimiento (parcialmente) translúcido. Además, y este es otro uso preferido, es que la fase amorfa sólida actúa como matriz translúcida que contiene diferentes cuerpos visualmente distintos (por ejemplo, esferas, cubos u otras formas, preferiblemente esferas, más preferiblemente esferas coloreadas). Los cuerpos están preferiblemente realizados de componentes activos detergentes.

10

En general, el experto tiene la capacidad de usar de manera ventajosa la fase amorfa sólida de la invención cuando se preparan productos de detergente más atractivos. En particular, la fase amorfa sólida puede usarse para proporcionar un producto de detergente (parcialmente) translúcido y/o para proporcionar un producto de detergente (parcialmente) brillante. Tal como se describió anteriormente, son muy preferidos los modos de uso de la fase amorfa sólida en un producto de detergente en el que el sólido permanece visible y puede apreciarse por su naturaleza translúcida y/o brillante.

15

El producto de detergente según la invención comprende la fase amorfa sólida según la invención. Como tal, el producto de detergente (en su conjunto) comprenderá aminopolicarboxilato, ácido y agua en virtud de esto. El producto de detergente comprende además, preferiblemente en la(s) otra(s) parte(s), al menos un principio activo detergente adicional, y preferiblemente uno o más de enzimas, estabilizadores de enzimas, agentes blanqueantes, activadores de blanqueador, catalizadores de blanqueador, eliminadores de blanqueador, agentes auxiliares del secado, silicatos, agentes para el cuidado de metales, colorantes, perfumes, dispersantes de jabón de cal, agentes antiespumantes, agentes antideslustre, agentes anticorrosión, tensioactivos y adyuvantes de detergencia adicionales.

20

25

#### Adyuvantes de detergencia adicionales

30

Los materiales adyuvantes de detergencia adicionales pueden seleccionarse de 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales precipitantes, 3) materiales de intercambio de iones de calcio, y 4) mezclas de los mismos. Los ejemplos de materiales adyuvantes de detergencia secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metales alcalinos, tales como tripolifosfato de sodio, y secuestrantes orgánicos, tales como ácido etilendiaminotetraacético. Los ejemplos de materiales adyuvantes de detergencia precipitantes incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio. Preferiblemente, el producto de detergente comprende carbonato de sodio en el intervalo de desde el 5 hasta el 50 % en peso, lo más preferiblemente del 10 al 35 % en peso.

35

Los ejemplos de materiales adyuvantes de detergencia de intercambio de iones de calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos, cristalinos o amorfos insolubles en agua, de los cuales las zeolitas son los representantes mejor conocidos, por ejemplo, zeolita A, zeolita B (también conocida como zeolita P), zeolita C, zeolita X, zeolita Y así como la zeolita tipo P tal como se describe en el documento EP-A-0.384.070.

40

El producto de detergente también puede contener el 0-65 % de un adyuvante de detergencia o agente complejante tal como ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido alquil o alquenilsuccínico, ácido nitrilotriacético o los otros adyuvantes de detergencia mencionados a continuación. Muchos adyuvantes de detergencia también son agentes estabilizantes de blanqueador en virtud de su capacidad para complejar iones metálicos. La zeolita y el carbonato (carbonato (incluyendo bicarbonato y sesquicarbonato) son adyuvantes de detergencia adicionales preferidos.

45

50

El adyuvante de detergencia puede ser aluminosilicato cristalino, preferiblemente un aluminosilicato de metal alcalino, más preferiblemente un aluminosilicato de sodio. Este está presente normalmente a un nivel de menos del 15 % en peso. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:  $0,8-1,5 M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 0,8-6 SiO_2$ , en la que M es un catión monovalente, preferiblemente sodio. Estos materiales contienen algo de agua unida y se requiere que tengan una capacidad de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg de CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de  $SiO_2$  en la fórmula anterior. Pueden prepararse fácilmente mediante la reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, tal como se describe ampliamente en la bibliografía. La razón de tensioactivos con respecto a aluminosilicato (cuando está presente) es preferiblemente mayor de 5:2, más preferiblemente mayor de 3:1.

55

60

Alternativa o adicionalmente a los adyuvantes de detergencia de aluminosilicato, pueden usarse adyuvantes de detergencia de fosfato. En esta invención, el término "fosfato" abarca difosfato, trifosfato y especies de fosfonato. Otras formas de adyuvante de detergencia incluyen silicatos, tales como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos en capas (por ejemplo, SKS-6 de Hoechst). Sin embargo, preferiblemente, el producto de detergente es un producto de detergente preparado sin fosfato, es decir, contiene menos del 1 % en peso de fosfato y preferiblemente no contiene esencialmente fosfato.

65

En vista de las preocupaciones medioambientales asociadas con el uso de altos niveles de adyuvantes de detergencia a base de fósforo en las composiciones de detergente, se prefiere que el producto de detergente según la invención comprenda como máximo el 5 % en peso, más preferiblemente como máximo el 1 % en peso y particularmente no comprenda esencialmente adyuvantes de detergencia a base de fósforo. Ejemplos de adyuvantes de detergencia a base de fósforo son ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP), etilendiaminotetrametilenfosfonato (EDTMP), tripolifosfato, pirofosfato.

Se aprecia el carbonato alcalino en vista de su doble función como adyuvante de detergencia y tampón, y está presente preferiblemente en el producto de detergente. Si está presente, la cantidad preferida de carbonato alcalino en el producto de detergente es de desde el 2 hasta el 75 % en peso, más preferiblemente desde el 3 hasta el 50 % en peso e incluso más preferiblemente desde el 5 hasta el 20 % en peso. Tal nivel de carbonato alcalino proporciona una buena eliminación de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  para la mayoría de los tipos de niveles de dureza del agua, así como otros efectos adyuvantes de detergencia, tales como proporcionar una buena capacidad de tamponamiento. Los carbonatos alcalinos preferidos son carbonato de sodio y/o potasio, de los cuales el carbonato de sodio se prefiere particularmente. El carbonato alcalino presente en el producto de detergente de la invención puede estar presente como tal o como parte de un componente más complejo (por ejemplo, carbonato de sodio en percarbonato de sodio).

#### Tensioactivo

El producto de detergente conformado de la invención comprende el 0,5 % en peso de tensioactivo, preferiblemente del 1 al 70 % en peso, más preferiblemente del 2 al 50 % en peso de tensioactivo. El tensioactivo puede ser no iónico o aniónico.

En el caso de productos de detergente para lavavajillas, la cantidad particularmente preferida de tensioactivo es de desde el 0,5 hasta el 25 % en peso, preferiblemente desde el 2 hasta el 15 % en peso. En el caso de productos de detergente para el borde de la taza del inodoro, la cantidad particularmente preferida de tensioactivo es de desde el 0,5 hasta el 55 % en peso, preferiblemente desde el 10 hasta el 40 % en peso. En el caso de productos de detergente para el lavado de ropa, la cantidad particularmente preferida de tensioactivo es de desde el 2 hasta el 70 % en peso, preferiblemente desde el 10 hasta el 35 % en peso.

Los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema de tensioactivos pueden elegirse de los tensioactivos descritos en "Surface Active Agents", vol. 1, por Schwartz y Perry, Interscience 1949, vol. 2, por Schwartz, Perry y Berch, Interscience 1958, en la última edición de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicado por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª ed., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferiblemente, los tensioactivos usados están saturados.

#### Tensioactivos no iónicos

Los tensioactivos no iónicos adecuados que pueden usarse incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes, ácidos, amidas o alquilfenoles alifáticos con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno ya sea solo o con óxido de propileno.

Preferiblemente, se usan tensioactivos no iónicos de baja espumación particularmente del grupo de alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se usan preferiblemente, en particular, alcoholes primarios alcoxilados, ventajosamente etoxilados, con preferiblemente de 8 a 18 átomos de C y, en promedio, de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el residuo de alcohol puede ser lineal o preferiblemente ramificado con metilo en la posición 2, o pueden contener residuos lineales y ramificados con metilo en la mezcla, tal como están presentes habitualmente en residuos de oxoalcohol. En particular, sin embargo, se prefieren etoxilatos de alcohol con residuos lineales preparados a partir de alcoholes de origen natural con de 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de coco, palma, grasa de sebo o alcohol oleílico, y, en promedio, de 2 a 8 moles de OE por mol de alcohol. Los alcoholes etoxilados preferidos incluyen, por ejemplo, alcoholes  $\text{C}_{12-14}$  con de 3 OE a 4 OE, alcohol  $\text{C}_{9-12}$  con 7 OE, alcoholes  $\text{C}_{13-15}$  con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes  $\text{C}_{12-18}$  con 3 OE, 5 OE o 7 OE, y mezclas de los mismos, tales como mezclas de alcohol  $\text{C}_{12-14}$  con 3 OE y alcohol  $\text{C}_{12-19}$  con 5 OE. Los alcoholes grasos de sebo preferidos con más de 12 OE tienen desde 60 hasta 100 OE, y más preferiblemente desde 70 hasta 90 OE. Alcoholes grasos de sebo particularmente preferidos con más de 12 OE son alcoholes grasos de sebo con 80 OE.

Del mismo modo, se usan de manera particularmente preferente tensioactivos no iónicos del grupo de alcoholes alcoxilados, de manera particularmente preferible del grupo de alcoholes alcoxilados mixtos y, en particular, del grupo de tensioactivos no iónicos de OE-OA-OE. Los tensioactivos no iónicos preferiblemente usados proceden de los grupos que comprenden tensioactivos no iónicos alcoxilados, en particular alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos estructuralmente complejos tales como



Preferiblemente, el producto de detergente conformado comprende un catalizador de blanqueador. Se prefiere particularmente un catalizador de blanqueador que sea un complejo de manganeso, tal como Mn-Me TACN, tal como se describe en el documento EP-A-0458397, y/o las sulfoniminas de los documentos US-A-5.041.232 y US-A-5.047.163. Es ventajoso que el catalizador de blanqueador esté separado físicamente del blanqueador en el producto de detergente (para impedir la activación prematura del blanqueador). También pueden usarse catalizadores de cobalto o de hierro.

#### Enzimas

El producto de detergente conformado de la invención comprende preferiblemente además una o más enzimas elegidas de proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidasas/oxidases, pectato liasas y mananasas. Se prefiere particularmente proteasa, amilasa, o una combinación de las mismas. Si está presente, el nivel de cada enzima es de desde el 0,0001 hasta el 1,0 % en peso, más preferiblemente desde el 0,001 hasta el 0,8 % en peso.

#### Silicatos

Los silicatos son componentes de detergente conocidos, y a menudo se incluyen para proporcionar beneficios para el cuidado del lavado de vajillas y reducir la corrosión de la vajilla. Silicatos particularmente preferidos son disilicato de sodio, metasilicato de sodio y filosilicatos cristalinos, o mezclas de los mismos. Si están presentes, la cantidad total de silicatos es preferiblemente de desde el 1 hasta el 15 % en peso, más preferiblemente desde el 2 hasta el 10 % en peso e incluso más preferiblemente desde el 2,5 hasta el 5,0 % en peso por peso del producto de detergente conformado.

#### Perfume

Preferiblemente, el producto de detergente conformado de la invención comprende uno o más colorantes, perfumes, o una mezcla de los mismos, en una cantidad de desde el 0,0001 hasta el 8 % en peso, más preferiblemente desde el 0,001 hasta el 4 % en peso e incluso más preferiblemente desde el 0,001 hasta el 1,5 % en peso.

El perfume está presente preferiblemente en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 1 % en peso. Se proporcionan muchos ejemplos adecuados de perfumes en la International Buyers Guide de la CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) de 1992, publicada por CFTA Publications, y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory, 80ª edición anual, publicado por Schnell Publishing Co. En las mezclas de perfumes, preferiblemente del 15 al 25 % en peso son notas de cabeza. Las notas de cabeza se definen por Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Las notas de cabeza preferidas se seleccionan de aceites de cítricos, linalool, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

#### Tintes matizantes

En particular, para los productos de detergente para el lavado de ropa según la invención, se prefiere que estas comprendan un tinte matizante. Los tintes matizantes se añaden, por ejemplo, a las formulaciones de detergente para el lavado de ropa para potenciar la blancura de los tejidos. Los tintes matizantes son preferiblemente los tintes azul o violeta que son sustanciales para el tejido. Puede usarse una mezcla de tintes matizantes y, de hecho, se prefiere para el tratamiento de materiales textiles de fibras mixtas. La cantidad preferida de tintes matizantes es de desde el 0,00001 hasta el 1,0 % en peso, preferiblemente del 0,0001 al 0,1 % en peso, y se prefiere particularmente una cantidad del 0,001 al 0,01 % en peso. Los tintes matizantes se comentan en los documentos WO2005/003274, WO2006/032327, WO2006/032397, WO2006/045275, WO2006/027086, WO2008/017570, WO 2008/141880, WO2009/132870, WO2009/141173, WO 2010/099997, WO 2010/102861, WO2010/148624, WO2008/087497 y WO2011/011799.

#### Forma del producto de detergente conformado

Debido a la presencia de la fase amorfa sólida, el producto de detergente conformado contiene al menos una parte sólida. El resto del producto de detergente también puede ser no sólido, tal como en forma de un líquido o una pasta, pero contiene preferiblemente al menos una parte sólida adicional.

El producto de detergente conformado se proporciona preferiblemente como una dosis unitaria soluble en agua o dispersable en agua. Las dosis unitarias particularmente preferidas están en forma de bolsas que comprenden al menos un componente estable sin forma adicional, tal como un líquido y/o polvo; o en forma de pastillas. Para facilitar su uso, la dosis unitaria se dimensiona y conforma para su ajuste en el vaso de detergente de un lavavajillas, una lavadora o un soporte para el borde del inodoro domésticos convencionales, tal como se conoce en la técnica.

Las bolsas de dosis unitaria tienen preferiblemente más de un compartimento. Se prefiere particularmente que al

menos uno de tales compartimentos contenga un líquido, tal como un tensioactivo líquido, o un polvo.

5 Las pastillas de dosis unitaria ventajosas son aquellas que tienen más de una región de pastilla visualmente distinta. Tales regiones pueden estar formadas, por ejemplo, por dos capas (coloreadas) distintas o una pastilla que tiene un cuerpo principal y un inserto distinto, tal como formando un huevo anidado. Cualquiera que sea la orientación, un beneficio de usar bolsas de múltiples compartimentos/pastillas de múltiples regiones es que pueden usarse para reducir/impedir reacciones químicas no deseadas entre dos o más componentes durante el almacenamiento por segregación física.

10 Especialmente en el caso de que el producto de detergente sea un producto de detergente para lavavajillas, la dosis unitaria más preferida es una pastilla.

15 Preferiblemente, el producto de detergente de dosis unitaria está envuelto para mejorar la higiene y la seguridad del consumidor. El envoltorio se basa ventajosamente en una película soluble en agua que es preferiblemente una película a base de poli(alcohol vinílico) (PVA). Tal envoltorio impide el contacto directo del producto de detergente con la piel del consumidor cuando coloca la dosis unitaria en el vaso/soporte de detergente de, por ejemplo, un lavavajillas. Un beneficio adicional, por supuesto, es que tampoco es necesario que el consumidor retire el envoltorio soluble en agua antes de su uso.

20 Los productos de detergente según la invención pueden prepararse usando métodos y equipos conocidos en el campo de la fabricación de detergentes. El producto de detergente según la invención puede prepararse combinando la fase amorfa sólida de la invención junto con el resto de los componentes de detergente. En vista de preparar pastillas, un modo particularmente preferido de combinación es prensando la fase amorfa sólida de la invención sobre (o en) el resto de los componentes de pastilla y/o añadiendo la fase amorfa sólida en forma (líquida) calentada.

Formulaciones de producto de detergente preferidas

30 Una formulación de producto de detergente general muy preferida es la siguiente:

Componente	Cantidad (% en peso)
Fase amorfa sólida según la invención	del 10 al 80
Tensioactivo	del 0,5 al 70
Fosfato	como máximo el 1,0
Preferiblemente perfume y colorantes en una cantidad combinada de	del 0,0001 al 8,0

En el caso de un producto de detergente para lavavajillas, el producto es preferiblemente una pastilla de dosis unitaria con la siguiente composición:

Componente	Cantidad (% en peso)
Fase amorfa sólida según la invención	del 15 al 40
Adyuvante de detergencia adicional, preferiblemente carbonato alcalino	del 5 al 20
Tensioactivo no iónico	del 0,5 al 15
Enzima	del 0,001 al 0,8
Silicatos	del 1 al 10
Agente blanqueante + activador de blanqueador + catalizador de blanqueador	del 2 al 20
Fosfato	como máximo el 1,0
Preferiblemente perfume y colorantes en una cantidad combinada de	del 0,001 al 1,5

35 En el caso de un producto de detergente para el borde del inodoro, el producto es preferiblemente una composición de bloque sólida, por ejemplo, que no comprende partes líquidas y/o partes de polvo/granulares, e incluso más preferiblemente que tiene la siguiente composición:

Componente	Cantidad (% en peso)
Fase amorfa sólida según la invención	del 40 al 70

Tensioactivo aniónico	del 10 al 40
Tensioactivo no iónico	del 0,5 al 15
Agente blanqueante + activador de blanqueador	del 2 al 20
Cantidad total de fosfato	como máximo el 1,0
Preferiblemente perfume y colorantes en una cantidad combinada de	del 0,001 al 8

En el caso de un producto de detergente para el lavado de ropa, esto tiene ventajosamente la siguiente composición:

Componente	Cantidad (% en peso)
Fase amorfa sólida según la invención	del 5 al 35
Tensioactivo	del 10 al 35
Enzima	del 0,001 al 0,8
Fosfato	como máximo el 1,0
Preferiblemente perfume y colorantes en una cantidad combinada de	del 0,001 al 4

5

La invención se ilustra ahora mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

### Ejemplos

#### 10 Métodos analíticos

##### *Difracción de rayos X (XRD)*

15 Se usó XRD para detectar la presencia de material cristalino en la fase amorfa sólida usando la técnica de dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS). Se llevó a cabo la XRD usando un difractómetro de rayos X D8 Discover de Bruker AXS (número de activo: 114175). Se realizaron las mediciones de XRD usando los siguientes ajustes:

	2θ (7 - 55°)
Theta 1	7,000
Theta 2	10,000/25,000/40,000
Generador de rayos X (kV/μA)	50/1000
Tiempo (s)	300
Colimador (mm)	1
Distancia del detector (cm)	32,5
Ánodo de tubo	Cu

#### 20 *Calorimetría diferencial de barrido*

25 Se usó calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de la fase amorfa sólida. El equipo usado en el análisis de DSC fue un dispositivo DSC8000 de potencia compensada de Perkin Elmer equipado con un dispositivo Intracooler III como medio de enfriamiento. Se usó la bandeja de muestra de acero inoxidable que el proveedor proporciona con el equipo y se llenó según las instrucciones del proveedor con el material que va a analizarse. La cantidad de material añadida a la bandeja de muestra (peso de muestra) fue de desde 10 hasta 40 mg. Se usaron los siguientes ajustes en la ejecución de la medición:

Régimen de temperaturas de DSC	Mantener durante 1,0 min a 20,00 °C; enfriar desde 20,00 °C hasta -20,00 °C a 10,00 °C/min; mantener durante 2,0 min a -20,00 °C; calentar desde -20,00 °C hasta 90,00 °C a 5,00 °C/min; mantener durante 2,0 min a 90,00 °C; enfriar desde 90,00 °C hasta -20,00 °C a 10,00 °C/min; mantener durante 2,0 min a -20,00 °C; calentar desde -20,00 °C hasta 90,00 °C a 5,0 °C/min;
--------------------------------	---

Atmósfera	Nitrógeno, 20 ml/min
-----------	----------------------

Se midió la  $T_g$  de las muestras con el segundo calentamiento (es decir, la última etapa de calentamiento en el régimen de temperaturas de DSC).

5 Ejemplos 1-8

Se prepararon fases amorfas sólidas según la invención partiendo de una disolución acuosa que tenía una composición tal como se expone en la siguiente tabla A.

10 Tabla A. Composición de las disoluciones acuosas, las cantidades se proporcionan en partes en peso.

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
<sup>1</sup> GLDA	-	-	-	-	-	68	46	50
<sup>2</sup> MGDA	50	60	70	-	60	-	-	-
<sup>3</sup> EDDS	-	-	-	50	-	-	-	-
<sup>4</sup> Ácido cítrico	50	40	30	50	-	28	46	50
<sup>5</sup> Ácido acético	-	-	-	-	40	-	-	-
<sup>6</sup> Poliacrilato	-	-	-	-	-	4	8	-
<sup>7</sup> Otro	6	7	9	-	7	4	3	3
Agua	119	123	126	143	123	113	128	103

<sup>1</sup>GLDA: Dissolvine GL-47-S (proveedor: Akzo Nobel) es una disolución al 47 % de GLDA que contiene el 50 % de agua. La cantidad proporcionada en la tabla A es la cantidad de GLDA.

15 <sup>2</sup>MGDA: Trilon (M): (proveedor: BASF) es una disolución al 40 % de MGDA que contiene el 55 % de agua. La cantidad proporcionada en la tabla A es la cantidad de MGDA.

<sup>3</sup>EDDS: (calidad analítica, proveedor: Sigma Aldrich) es una disolución al 35 % de la sal de trisodio de EDDS que contiene aproximadamente el 65 % agua. La cantidad proporcionada en la tabla A es la cantidad de EDDS.

20

<sup>4</sup>Ácido cítrico: usado como una disolución al 50 %. La cantidad proporcionada en la tabla A es la cantidad de ácido cítrico.

25

<sup>5</sup>Ácido acético: usado como una disolución al 50 %. La cantidad proporcionada en la tabla A es la cantidad de ácido acético.

<sup>6</sup>Poliacrilato: Sokalan PA 25 CL (proveedor: BASF), suministrado como gránulos que comprenden poliacrilato al 80 %. La masa molar promedio  $M_w$  es de 4000. La cantidad en la tabla A es la cantidad de poliacrilato.

30 <sup>7</sup>Contenido en el aminopolicarboxilato.

Se calentaron las disoluciones acuosas hasta ebullición en una sartén. A continuación, se continuó la ebullición para permitir la evaporación de agua. Se vertió el líquido en una placa de Petri totalmente transparente y se permitió que se enfriara de manera pasiva hasta temperatura ambiente, a la que se formó un sólido.

35

Los niveles de agua finales y la actividad acuosa ( $A_w$ ) de las composiciones sólidas resultantes se proporcionan en la siguiente tabla (tabla B):

Tabla B

40

	Contenido de agua (% en peso)	Actividad acuosa ( $A_w$ )
Ejemplo 1	16,5	0,44
Ejemplo 2	12,8	0,45
Ejemplo 3	13,6	0,40
Ejemplo 4	13,5	0,50
Ejemplo 5	13,5	0,26
Ejemplo 6	8,7	0,32

Ejemplo 7	20,8	n.d.
Ejemplo 8	14,2	n.d.

Posteriormente se analizaron las composiciones sólidas según los ejemplos 1 a 8. En primer lugar, se evaluó visualmente la translucidez. Todas las fases amorfas sólidas según los ejemplos eran translúcidas (incluso transparentes) y eran brillantes. Las figuras 1 a 3 son fotografías tomadas de la fase amorfa sólida de los ejemplos 1, 4 y 5, respectivamente.

Se usó difracción de rayos X para evaluar la presencia de cristales en la fase amorfa sólida. Ninguno de los sólidos de los ejemplos mostró estructuras cristalinas detectables y, por tanto, eran composiciones completamente amorfas. La figura 4 es un gráfico de WAXS del ejemplo 1 (según la invención) que no muestra presencia detectable de cristales.

Los sólidos de los ejemplos 6 y 7 mostraron una plasticidad sustancialmente mejorada en comparación con el sólido del ejemplo 8

También se analizó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de las fases amorfas sólidas. Una  $T_g$  relativamente alta y proporcionada en la siguiente tabla (tabla C):

Tabla C. Temperatura de transición vítrea de las fases amorfas sólidas. Los números para cada composición sólida representan los promedios de dos mediciones independientes.

	$T_g$ (°C)
Ejemplo 1	17
Ejemplo 2	23,5
Ejemplo 3	33
Ejemplo 4	2,5
Ejemplo 5	18

Ejemplos 9 y 10

Se prepararon fases amorfas sólidas según la invención partiendo de una disolución acuosa que tenía una formulación tal como se expone en la siguiente tabla D.

Tabla D

	Ej. 9	Ej. 10
<sup>1</sup> GLDA	80	90
<sup>2</sup> Ácido cítrico	20	10
Agua	110	111

<sup>1</sup>GLDA: Dissolvine GL-47-S (proveedor: Akzo Nobel) es una disolución al 47 % de GLDA. La cantidad proporcionada en la tabla A es la cantidad de GLDA.

<sup>2</sup>Ácido cítrico: usado como disolución al 50 %. La cantidad proporcionada en la tabla A es la cantidad de ácido cítrico.

Se prepararon las fases sólidas de la misma manera tal como se describió en los ejemplos 1-8. Se halló que ambas fases sólidas eran amorfas y translúcidas.

Se preparó una disolución acuosa al 10 % en peso de las fases amorfas sólidas y se determinó el pH de estas disoluciones a 25 °C. Los resultados se muestran en la tabla E.

Tabla E

	Ej. 9	Ej. 10
pH (10 %)	6,1	9,0

REIVINDICACIONES

1. Producto de detergente conformado que comprende el 10-100 % en peso de una fase amorfa sólida y el 0-90 % en peso de una o más de otras fases sólidas, comprendiendo dicha fase amorfa sólida:
- 5 • el 25-88 % en peso de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato;
  - el 10-60 % en peso de equivalente de ácido libre de un ácido, no siendo dicho ácido un aminopolicarboxilato;
  - 10 • el 2-30 % en peso de agua;
- en el que el producto de detergente conformado contiene al menos el 0,5 % en peso de tensioactivo.
2. Producto de detergente conformado según la reivindicación 1, en el que el producto contiene el 10-90 % en peso de la fase amorfa sólida y el 10-90 % en peso de una o más de otras fases sólidas.
3. Producto de detergente conformado según la reivindicación 1 ó 2, en el que la fase amorfa sólida contiene aminopolicarboxilato y el ácido en una razón en peso de aminopolicarboxilato con respecto a ácido de 1:2 a 1:0,15, basándose en el peso de los equivalentes de ácido libre.
4. Producto de detergente conformado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase amorfa contiene al menos el 10 % en peso de equivalente de ácido libre de un ácido seleccionado de ácido acético, ácido cítrico, ácido aspártico, ácido láctico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y combinaciones de los mismos.
5. Producto de detergente conformado según la reivindicación 4, en el que la fase amorfa contiene al menos el 10 % en peso de equivalente de ácido libre de un ácido dicarboxílico y/o tricarboxílico que tiene un peso molecular, en forma totalmente protonada, de no más de 300 Dalton.
6. Producto de detergente conformado según la reivindicación 5, en el que la fase amorfa contiene al menos el 10 % en peso de equivalente de ácido libre de ácido cítrico.
7. Producto de detergente conformado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase amorfa contiene al menos el 22 % en peso de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato seleccionado de ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA), ácido metilglicinodiacético (MGDA), ácido etilendiaminodisuccínico (EDDS), ácido iminodisuccínico (IDS), ácido iminodimálico (IDM) y combinaciones de los mismos.
8. Producto de detergente conformado según la reivindicación 7, en el que la fase amorfa contiene al menos el 25 % en peso de aminopolicarboxilato seleccionado de GLDA, MGDA, EDDS y combinaciones de los mismos.
9. Producto de detergente conformado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase amorfa contiene el 5-25 % en peso de agua.
10. Producto de detergente conformado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase amorfa contiene no más del 30 % en peso de componentes distintos de aminopolicarboxilato, ácido y agua.
11. Producto de detergente conformado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase amorfa sólida es translúcida o transparente.
12. Producto de detergente conformado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto comprende el 10-90 % en peso de la fase amorfa y el 10-90 % en peso de una segunda fase sólida que es opaca.
13. Producto de detergente conformado según la reivindicación 12, en el que la segunda fase contiene al menos el 1 % en peso de tensioactivo.
14. Producto de detergente conformado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto de detergente conformado tiene un peso unitario de 5 a 50 gramos.
15. Producto de detergente conformado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos el 10 % del área de superficie del producto de detergente conformado consiste en la fase amorfa sólida.

Figura 3



Figura 2

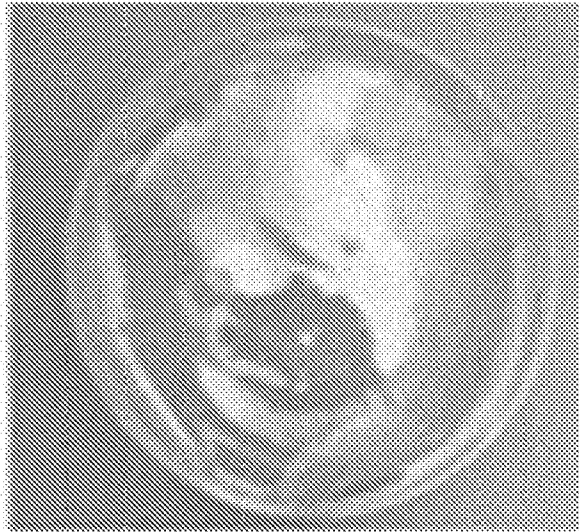


Figura 1

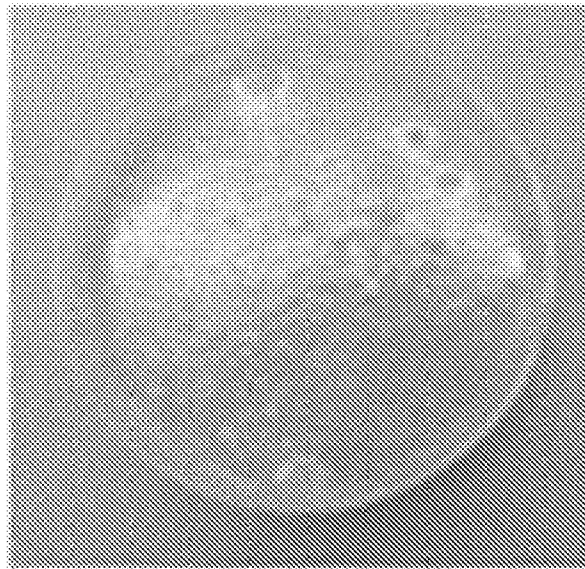


Figura 4

