

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 942 916**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/20** (2006.01)

**C11D 3/33** (2006.01)

**C11D 3/40** (2006.01)

**C11D 17/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2020 PCT/EP2020/073278**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2021 WO21032815**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2020 E 20756881 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2023 EP 4017952**

54 Título: **Sólido detergente gofrado**

30 Prioridad:

**21.08.2019 EP 19192827**

**21.08.2019 EP 19192834**

**21.08.2019 EP 19192836**

**21.08.2019 EP 19192828**

**21.08.2019 EP 19192833**

**21.08.2019 EP 19192831**

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

**07.06.2023**

73 Titular/es:

**UNILEVER IP HOLDINGS B.V. (100.0%)**

**Weena 455**

**3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**DAVIES, LIAM, EDWARD y**

**BOUX DE CASSON, ALEXANDRE, FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 942 916 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**

Sólido detergente gofrado

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un sólido detergente gofrado que comprende aminopolicarboxilato, ácido orgánico y agua. La invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación del sólido detergente gofrado.

10

**Antecedentes de la invención**

Los productos detergentes contienen normalmente varios componentes activos diferentes, incluyendo adyuvantes, tensioactivos, enzimas y agentes de blanqueo. Los tensioactivos se emplean para eliminar manchas y suciedad y para dispersar los componentes liberados en el líquido de lavado. Las enzimas ayudan a eliminar manchas difíciles de proteínas, almidón y lípidos hidrolizando estos componentes. El blanqueo se usa para eliminar manchas oxidando los componentes que componen estas manchas. Para reducir los efectos negativos de, en particular, los iones de calcio y magnesio sobre la eliminación de manchas/suciedad, los denominados "adyuvantes" (agentes complejantes) se aplican comúnmente en productos detergentes.

15

20

Los componentes adyuvantes que contienen fósforo se consideran generalmente adyuvantes de "alto rendimiento". Sin embargo, el uso de adyuvantes a base de fósforo en productos detergentes ha conducido a problemas medioambientales tales como eutrofización. Como tal existe la necesidad de adyuvantes alternativos más respetuosos con el medioambiente, que tengan una eficacia a la par y que también sean rentables. Los ejemplos de tales adyuvantes alternativos se basan en aminopolicarboxilatos. El documento WO 2014/086662 da a conocer un ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA) sólido que comprende una combinación de GLDA, ácido sulfúrico y cristales de sulfato de sodio.

25

30

Sería deseable disponer de sólidos de aminopolicarboxilato sólidos y estables que tuvieran características atractivas tales como translucidez o transparencia. Además, sería deseable tener sólidos de aminopolicarboxilato macizos y estables que permitan que se conforme de manera intrincada la superficie. Esto abriría nuevas posibilidades para diseñar productos detergentes que comprendan estos sólidos con un atractivo visual y táctil añadido.

35

De hecho, el atractivo visual/táctil es de gran importancia para el éxito comercial de un producto detergente. Sólidos detergentes que no son según la presente invención se dan a conocer en el documento de patente US 2016/186098 A1.

40

Se conocen partes de detergentes en gránulos comprimidos. Estos por su propia naturaleza tienen una subestructura granular que dificulta conformar de manera intrincada la superficie sin un procesamiento complejo y que consume mucha energía. Aun así, los detalles finos pueden ser quebradizos y sensibles a la abrasión durante la fabricación y el transporte.

45

Un objeto de la presente invención es proporcionar un sólido de aminopolicarboxilato estable, que no sea ni un gránulo compactado/polvo ni un gel, que comprenda una conformación superficial intrincada, preferiblemente que tenga además propiedades de disolución/dispersión mejoradas.

**Sumario de la invención**

50

Uno o más de los objetivos anteriores se logran, en un primer aspecto de la invención, mediante un detergente sólido gofrado que comprende:

a) desde el 25 hasta el 88% en peso de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato quiral no cristalino; y

55

b) desde el 10 hasta el 60% en peso de equivalente de ácido libre de ácido orgánico no cristalino diferente del aminopolicarboxilato; y

c) desde el 0,7 hasta el 25% en peso de agua;

60

en la que el ácido orgánico tiene una masa molecular promedio de como máximo 500 Dalton, estando la masa molecular basada en el equivalente de ácido libre.

El sólido detergente gofrado puede formar la totalidad de un producto detergente de dosis unitaria o una parte del mismo.

65

El sólido de la invención comprende policarboxilato quiral no cristalino y ácido orgánico tal como puede medirse

mediante WAXS usando el método expuesto en los ejemplos. Al tener preferiblemente pocos o ningún cristal, el sólido según la invención puede ser altamente transmisor de luz. Por supuesto, según se desee, pueden mezclarse componentes adicionales en el sólido para proporcionar un nivel deseado de transmitancia de luz (por ejemplo, proporcionar semitranslucidez/semitransparencia). Como tal, el sólido de la invención tiene una transmitancia de luz ajustable, y/o una dispersión de luz ajustable, lo cual es muy deseable en la fabricación de productos detergentes. Sorprendentemente, un sólido de este tipo puede prepararse usando sólo componentes activos detergentes. El sólido también puede tener baja higroscopicidad, lo que mejora la estabilidad (en almacenamiento).

5

Se halló sorprendentemente que el sólido de la invención puede conformarse de manera superficial de manera intrincada y ser un gofrado superficial de sujeción estable. Además, se halló sorprendentemente que la dispersión de luz (local) del sólido de la invención puede ajustarse de manera precisa proporcionando gofrado en algunas áreas, pero no en otras. Además, el gofrado permite que la superficie del sólido de la invención proporcione señales de aviso táctiles ajustables cuando se manipulan los productos detergentes.

15

Sin querer restringirse a la teoría, se cree que, en el sólido según la invención, el ácido orgánico se mezcla homogéneamente con el aminopolicarboxilato quiral e interacciona molecularmente con él (aunque no está unido covalentemente a él). Se cree que esto evita que cualquiera de estos componentes cristalice (sustancialmente) y forme una matriz similar al vidrio estable que es altamente transmisora de luz y es adecuada para el gofrado. Otro beneficio del sólido de la invención es que la composición puede estar libre de inhibidores de formación de cristales añadidos adicionalmente.

20

El sólido según la invención puede prepararse con el siguiente procedimiento, que se refiere al segundo aspecto de la invención: comprendiendo un procedimiento para la fabricación del sólido según la invención las etapas consecutivas de:

25

I. proporcionar una disolución acuosa que comprende:

a) equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato quiral no cristalino; y

30

b) equivalente de ácido libre de ácido orgánico no cristalino diferente de a);

en el que la razón en peso de a):b) es de desde 1:2 hasta 8,8:1;

35

II. retirar agua de la disolución acuosa mediante evaporación a una temperatura de al menos 50°C para producir una mezcla líquida desecada que tiene un contenido de agua de desde el 0,7 hasta el 25% en peso; y

III. reducir la temperatura de la mezcla desecada para obtener un sólido según la invención

40

en el que el sólido se dota de gofrado superficial después de la etapa II.

El líquido desecado que se forma reduciendo el contenido de agua de la disolución hasta el 25% en peso o menos está en un estado viscoso (o gomoso). Enfriando el líquido desecado, la viscosidad aumenta hasta un nivel en el que el material se vuelve sólido. Un contenido de agua menor y/o enfriamiento hasta temperaturas menores proporcionan sólidos cada vez más duros. El procedimiento ofrece la ventaja de que permite la producción de sólidos gofrados y preferiblemente sólidos gofrados y conformados. Se encontró que el sólido de la presente invención tiene propiedades termoplásticas que puede usarse adecuadamente en la formación del gofrado. También hace al sólido adecuado para la extrusión. El líquido viscoso desecado obtenido en la etapa II se dota de un gofrado superficial, por ejemplo, mediante estampación y/o mediante solidificación en un molde que tiene un gofrado en una o más de las superficies internas del molde.

45

50

En vista de los beneficios proporcionados por el sólido de la invención, el sólido puede usarse para preparar un producto detergente que tenga un atractivo visual y táctil añadido. Por ejemplo, puede formar un producto detergente por sí mismo o usarse como parte de un producto detergente heterogéneo que comprende partes adicionales. Es importante destacar que el sólido según la invención puede prepararse usando componentes activos detergentes y no requiere la adición de componentes activos no detergentes adicionales para proporcionar el atractivo visual añadido. Esto último resulta especialmente beneficioso, ya que los consumidores desean hoy en día listas de componentes en las que cada componente esté presente para un beneficio de detergencia. Además, los consumidores prefieren hoy en día tener listas cortas de componentes.

55

60

Un aspecto adicional de la invención es el uso del sólido según la invención para proporcionar un producto detergente gofrado, que preferiblemente al menos en parte sea translúcido, y más preferiblemente que tenga una superficie con dispersión de luz no uniforme.

65

**Descripción detallada**

Figura 1: Una fotografía en blanco y negro de un sólido con una forma global de naranja según la invención con gofrado superficial de puntos regularmente separados, barras diagonalmente separadas y depresiones triangulares separadas.

5 Figura 2: Una fotografía en blanco y negro de un sólido con una forma global de estrella según la invención con tres áreas superficiales internas de gofrados con forma de estrella y dos áreas superficiales internas de círculos gofrados. Parte del área gofrada comprende puntos regularmente separados y parte de las formas de áreas gofradas tienen una superficie por lo demás clara.

10 Las últimas proporcionan baja dispersión de luz, las primeras proporcionan mayor dispersión de luz debido a la ausencia/presencia de puntos regularmente separados.

Definiciones

15 El porcentaje en peso (% en peso) se basa en el peso total de la composición sólida o del producto detergente tal como se indica, a menos que se indique lo contrario. Se apreciará que la cantidad en peso total de componentes no excederá el 100% en peso. Las cantidades expresadas en partes en % en peso pueden exceder un total del 100%. Siempre que se cuantifique en el presente documento una cantidad o concentración de un componente, a menos que se indique lo contrario, la cantidad cuantificada o concentración cuantificada se refiere a dicho componente *per se*, aunque puede ser una práctica común añadir un componente de este tipo en forma de una disolución o de una combinación con uno o más componentes. Además, debe entenderse que el verbo "comprender" y sus conjugaciones se usa en su sentido no limitativo para querer decir que los elementos que siguen a la palabra están incluidos, pero los elementos no mencionados específicamente no están excluidos. Finalmente, la referencia a un elemento por el artículo indefinido "un/uno" o "una" no excluye la posibilidad de que esté presente más de uno de los elementos, a menos que el contexto claramente requiera que haya uno y sólo uno de los elementos. Por tanto, el artículo indefinido "un/uno" o "una" quiere decir normalmente "al menos uno". Siempre que se diga que un parámetro, tal como una concentración o una razón, es menor que un determinado límite superior, debe entenderse que en ausencia de un límite inferior especificado, el límite inferior para dicho parámetro es 0.

30 A menos que se especifique lo contrario, todas las mediciones se toman en condiciones convencionales.

El término "distintivo" o "distinto" tal como se usa en el presente documento significa que es visualmente distinguible por el ojo humano inexperto.

35 El término "sólido" según la invención es según su uso común. Por ejemplo, una copa de vino se considera un sólido en el uso común, aunque en un sentido físico estricto es un líquido extremadamente viscoso. Se apreciará que el sólido según la invención se gofra para que no sea una composición en polvo o una composición granular de tamaño tan pequeño que no puede apreciarse ningún gofrado.

40 El término "aminopolicarboxilato" incluye sus ácidos parciales o totales a menos que se especifique lo contrario. Las sales, en lugar de los ácidos, de los aminopolicarboxilatos son más preferidas, y son particularmente preferidas las sales alcalinas de los mismos. El término "ácido orgánico" incluye sales alcalinas parciales o totales del mismo a menos que se especifique lo contrario.

45 Concentraciones expresadas en "equivalente de ácido libre" se refiere a la concentración de un aminopolicarboxilato o un ácido, suponiendo que el aminopolicarboxilato de ácido está presente exclusivamente en forma completamente protonada. La siguiente tabla muestra cómo pueden calcularse las concentraciones de equivalente de ácido libre para algunos aminopolicarboxilatos (anhídros) y sales ácidas (anhídras).

	% 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

55 El término "translucidez" se usa en el sentido de la capacidad de la luz en el espectro visible para atravesar el sólido, al menos en parte. Para cuantificar, se evalúa preferiblemente basándose en una longitud de trayectoria de 0,5 cm a través del sólido, midiendo la cantidad de luz que pasa a su través. Se considera que el sólido es translúcido si, en las condiciones de medición mencionadas anteriormente dentro del intervalo de longitudes de onda de 400 a 700 nm, tiene una transmitancia máxima de al menos el 5%. Se considera que el sólido es transparente si, dentro del intervalo de longitudes de onda mencionado anteriormente, tiene una transmitancia

máxima de al menos el 20%. En este caso, la transmitancia se define como la razón entre la intensidad de la luz medida después de que la luz ha pasado a través de la muestra de sólido y la intensidad de la luz medida cuando se ha retirado la muestra.

5 Es particularmente deseable que la composición sólida sea capaz de una transmitancia de luz paralela, lo que significa transmisión de luz sin dispersión de luz apreciable. Preferiblemente, el grado de dispersión de luz es menor del 40%, el 30%, el 20%, el 10%, el 5%, el 3%, el 1%. "Dispersión", tal como se usa en el presente documento, se refiere preferiblemente tanto a dispersión de ángulo amplio como a dispersión de ángulo pequeño. La dispersión de ángulo amplio provoca lo que se conoce como neblina o pérdida de contraste, mientras que la dispersión de ángulo pequeño reduce la claridad o cualidad para ver a su través. Por tanto, es preferible minimizar la neblina y maximizar la claridad mediante una dispersión de ángulo estrecho y amplio mínimas. La transmitancia de luz total, la dispersión de ángulo amplio y la dispersión de ángulo pequeño pueden medirse usando un medidor de transparencia Haze-Gard I (SHBG4775) y según las instrucciones del proveedor.

15 Sólido detergente gofrado

El sólido comprende al menos un área de gofrado. Por gofrado, quiere decirse a un área que comprende porciones elevadas que se elevan por encima del plano superficial local y/o que comprende porciones deprimidas que están por debajo del plano superficial local. El gofrado puede estar presente por encima de toda el área superficial del sólido detergente, pero preferiblemente está presente en una parte del área superficial para permitir una dispersión de luz basada en la superficie ajustable local. Preferiblemente el área gofrada cubre desde el 1 hasta el 90% del área superficial total, más preferiblemente desde el 5 hasta el 70% e incluso más preferiblemente desde el 10 hasta el 60%.

25 El área de gofrado comprende protuberancias y/o depresiones. Preferiblemente el gofrado comprende

- protuberancias que tienen una altura desde el plano superficial local de al menos 2 micrómetros, preferiblemente desde 10 hasta 500 micrómetros, más preferiblemente desde 15 hasta 250 micrómetros e incluso más preferiblemente desde 20 hasta 100 micrómetros;
- depresiones que tienen una profundidad desde el plano superficial local de al menos 2 micrómetros, preferiblemente desde 10 hasta 500 micrómetros, más preferiblemente desde 15 hasta 250 micrómetros e incluso más preferiblemente desde 20 hasta 100 micrómetros;

30 o una combinación de los mismos. Se prefieren las combinaciones de protuberancias y depresiones. Incluso más preferiblemente la altura y profundidad indicadas de las protuberancias y las depresiones se aplican respectivamente al promedio de las protuberancias y/o depresiones.

Los gofrados preferidos proporcionan al menos una letra, un número, un símbolo, una imagen o un patrón en la superficie del sólido de la invención.

Con el término símbolo tal como se usa en este caso quiere decirse la indicación de una idea o relación, generalmente de una manera abstracta, que no implica el uso de al menos una letra o un número. Un ejemplo del último es un símbolo de material peligroso (por ejemplo, para comunicar a los padres que mantengan el sólido fuera del alcance de niños pequeños y/o mascotas). Con el término imagen tal como se usa en este caso quiere decirse cualquier gofrado decorativo que no implica el uso de al menos una letra, un número o un símbolo. Los ejemplos de lo último son flores. Preferiblemente las imágenes representan objetos reales. Con el término patrón quiere decirse un gofrado superficial de repetición de unidades de gofrado. Las unidades de gofrado son preferiblemente puntos, cuadrados o barras de los cuales se prefieren los puntos. Preferiblemente el patrón es una separación regular y/o proporciona un patrón geométrico. Preferiblemente el área con patrón proporciona una forma reconocible por la presencia del área con patrón (o por la ausencia del área con patrón en otras áreas). Se hace referencia a la figura 2, en la que son visibles regiones con patrón de puntos. Las regiones con puntos que proporcionan dos áreas con forma de estrella en virtud del patrón de puntos que está presente y un área con forma de estrella que es visible en virtud de estar libre del patrón de puntos que la rodea. La presencia o ausencia del patrón en la superficie puede usarse ventajosamente para controlar la dispersión de luz y puede proporcionar áreas con baja dispersión de luz y áreas con dispersión de luz alta (más alta).

Más preferiblemente el gofrado proporciona una palabra (por ejemplo, un nombre de marca), información sobre el uso del detergente (por ejemplo, una imagen de una copa de vino para un uso previsto para limpiar cristalería), información sobre sostenibilidad (por ejemplo, una imagen de una hoja), un emoticono, una señal de advertencia, un patrón geométrico o una combinación de los mismos.

Aminopolicarboxilato quirál no cristalino

65 Los aminopolicarboxilatos (quirales o no quirales) son bien conocidos en la industria de los detergentes y, a

veces, se denominan quelantes de aminocarboxilato. Generalmente son apreciados por ser fuertes adyuvantes. La quiralidad es una propiedad geométrica de las moléculas inducida por las moléculas que tienen al menos un centro quiral. Una molécula quiral no es superponible en su imagen especular. El aminopolicarboxilato quiral tal como se usa en la invención puede comprender todas sus imágenes especulares moleculares.

5 Los aminopolicarboxilatos quirales y preferidos son ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA), ácido metilglicinadiacético (MGDA), ácido etilendiaminodisuccínico (EDDS), ácido iminodisuccínico (IDS), ácido iminodimálico (IDM) o una mezcla de los mismos, más preferidos son GLDA, MGDA, EDDS o una mezcla de los mismos e incluso más preferidos son GLDA y MGDA o una mezcla de los mismos. En el caso de GLDA, preferiblemente, está presente predominantemente (es decir, más del 80% molar) en una de sus formas quirales.

15 Los 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 y (EDDMAL), 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 de manera más preferible esencialmente ausente del sólido de la invención.

20 El sólido de la invención comprende de desde el 25 hasta el 88% en peso de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilatos quirales. Una cantidad particularmente preferida de aminopolicarboxilato quiral es de desde el 30 hasta el 70% en peso y más preferiblemente desde el 35 hasta el 60% en peso. El peso de los aminopolicarboxilatos quirales se mide basándose en el equivalente de ácido libre.

30 Preferiblemente, el sólido de la invención contiene al menos el 50% en peso, más preferiblemente al menos el 75% en peso de equivalente de ácido libre de GLDA, MGDA, EDDS, IDS, IDM o una mezcla de los mismos, basado en el peso total de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato quiral. Más preferiblemente, el sólido contiene al menos el 50% en peso, más preferiblemente al menos el 75% en peso de equivalente de ácido libre de GLDA, MGDA, EDDS o mezclas de los mismos, basado en el peso total de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato quiral. Incluso más preferiblemente, el equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato consiste esencialmente en un equivalente de ácido libre de GLDA, MGDA, EDDS o una mezcla de los mismos. En general, el GLDA es más apreciado, ya que puede prepararse a partir de materiales de base biológica (por ejemplo, glutamato de monosodio, que a su vez puede prepararse como subproducto de la fermentación del maíz). Además, el GLDA es altamente biodegradable.

#### Ácido orgánico no cristalino

40 El sólido según la invención comprende ácido orgánico, no siendo dicho ácido un aminopolicarboxilato. El ácido orgánico usado en el sólido según la invención puede ser, por lo demás, 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 di- o tricarboxílicos.

45 Los ácidos orgánicos usados en la invención tienen una masa molecular promedio de como máximo 500 Dalton, preferiblemente de como máximo 400 Dalton y más preferiblemente de como máximo 300 Dalton, estando la masa molecular basada en el equivalente de ácido libre. 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.

50 En vista de la aceptación por parte del consumidor, los ácidos orgánicos son preferiblemente aquellos que también se producen de manera natural, tal como en las plantas. Como tales, los ácidos orgánicos de interés 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 éstos, son de particular interés el 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, también son altamente biodegradables. Como tal, es ventajoso que el sólido contenga al menos el 10, más preferiblemente al menos el 15, incluso más preferiblemente al menos el 20, lo más preferiblemente al menos el 25% en peso de equivalente de ácido libre de ácido cítrico.

60 El sólido de la invención comprende desde el 10 hasta el 60% en peso del ácido orgánico, estando el peso basado en el ácido libre equivalente. Se prefiere una cantidad total de ácido orgánico de desde el 15 hasta el 55% en peso, más preferiblemente de desde el 25 hasta el 50% en peso, basado en el peso de los equivalentes de ácido libre.

65 Se lograron mejores resultados con determinadas razones en peso de a):b). Por tanto, se prefiere que la razón

en peso de a):b) sea de desde 1:2 hasta 1:0,15, preferiblemente de desde 1:1,5 hasta 1:0,4, más preferiblemente desde 1:1,4 hasta 1:0,5 e incluso más preferiblemente de desde 1:1,2 hasta 1:0,8, basado en el peso de los equivalentes de ácido libre.

5 Agua

El sólido gofrado según la invención comprende desde el 0,7 hasta el 25% en peso de agua. Se halló sorprendentemente que el uso de un contenido de agua de este tipo proporcionó un sólido con un buen equilibrio de dureza y plasticidad y estabilidad de la estructura de gofrado. Dependiendo del nivel de agua, el sólido puede ser un sólido más duro con niveles de agua en el intervalo inferior de desde el 0,7 hasta el 25% en peso de agua. La plasticidad general y las propiedades termoplásticas ofrecen la ventaja práctica significativa de que el sólido puede trabajarse (a máquina) con una baja probabilidad de rotura o formación de grietas y que tiene estabilidad mejorada de la estructura gofrada. Además, no sin importancia, puede proporcionar una experiencia sensorial mejorada cuando es manipulado por el consumidor.

Se lograron mejores resultados con cantidades de agua que tienen un extremo inferior del intervalo de al menos el 1,0, el 1,2, el 1,4, el 1,5, el 1,6, el 2,0, el 2,5 e incluso más preferiblemente el 3,0% en peso; combinado con un límite superior del intervalo de como máximo el 20, el 18, el 17, el 15, el 13, el 11, el 10 e incluso más preferiblemente el 8% en peso. Los extremos inferiores y los extremos superiores pueden combinarse fácilmente, de modo que una cantidad de agua de desde preferiblemente el 1,8 hasta el 20% en peso, más preferiblemente de desde el 1,4 hasta el 15% en peso, incluso más preferiblemente de desde el 1,5 hasta el 8% en peso. Estos últimos intervalos proporcionan un equilibrio óptimo adicional entre dureza adecuada, fragilidad reducida especialmente cuando se incluye polímero sulfonato y/o polímero de policarboxilato (tal como se describe a continuación). La actividad de agua  $a_w$  del sólido según la invención puede ser de 0,7 o inferior. Se prefiere una actividad de agua  $a_w$  de como máximo 0,6, y se prefiere adicionalmente de como máximo 0,5. El límite inferior preferido de actividad de agua  $a_w$  puede ser de 0,15.

Ventajosamente, la cantidad total de aminopolicarboxilato quiral no cristalino, ácido orgánico no cristalino y agua es de desde el 60 hasta el 100% en peso basado en el peso total del sólido según la invención, preferiblemente desde el 70 hasta el 100% en peso, más preferiblemente desde el 80 hasta el 100% en peso, incluso más preferiblemente desde el 90 hasta el 100% en peso y todavía incluso más preferiblemente desde el 95 hasta el 100% en peso del peso total del sólido según la invención.

Como tal, un sólido detergente gofrado muy preferido según la invención comprende:

- a) desde el 30 hasta el 70% en peso de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato quiral no cristalino; y
- b) desde el 15 hasta el 55% en peso de equivalente de ácido libre de ácido orgánico no cristalino diferente del aminopolicarboxilato; y
- c) desde el 0,7 hasta el 15% en peso de agua;

en el que a), b) y c) forman desde el 70 hasta el 100% en peso del peso total del sólido detergente gofrado.

Dado lo anterior, el sólido detergente gofrado incluso más preferido según la invención comprende:

- a) desde el 35 hasta el 60% en peso de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato quiral no cristalino; y
- b) desde el 25 hasta el 50% en peso de equivalente de ácido libre de ácido orgánico no cristalino diferente del aminopolicarboxilato; y
- c) desde el 1 hasta el 10% en peso de agua;

en el que a), b) y c) forman desde el 80 hasta el 100% en peso del peso total del sólido detergente gofrado.

Evidentemente, dado lo anterior, el sólido detergente gofrado todavía incluso más preferido según la invención comprende:

- a) desde el 35 hasta el 60% en peso de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato quiral no cristalino; y
- b) desde el 25 hasta el 50% en peso de equivalente de ácido libre de ácido orgánico no cristalino diferente del aminopolicarboxilato; y
- c) desde el 2,0 hasta el 8% en peso de agua;

en el que a), b) y c) forman desde el 90 hasta el 100% en peso del peso total del sólido detergente gofrado.

Perfil de pH

Muy ventajosamente, el sólido de la invención tiene preferiblemente el siguiente perfil de pH: el pH de una disolución del sólido preparada disolviendo el sólido en agua en una razón en peso 1:1 es como máximo de 10,0, tal como se mide a 25°C. Un perfil de pH de este tipo mejora la estabilidad del sólido. Se lograron resultados particularmente buenos para dicho perfil de pH que es como máximo de 9,0, más preferiblemente como máximo 8,0. Muchos productos detergentes son en general alcalinos. Como tal, por razones prácticas y para aumentar la libertad de formulación, preferiblemente el pH de una disolución preparada disolviendo el 1% en peso del sólido en agua es de al menos 5,0 y más preferiblemente al menos 6,0 y más preferiblemente al menos 6,5 tal como se mide a 25°C.

Componentes adicionales

El sólido de la invención puede comprender componentes adicionales, tales como componentes activos detergentes adicionales.

El sólido de la invención comprende preferiblemente polímero sulfonatado, polímero de policarboxilato o una combinación de los mismos en una cantidad total de desde el 0,3 hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 5 hasta el 40% en peso, incluso más preferiblemente desde el 10 hasta el 35% en peso y todavía incluso más preferiblemente desde el 15 hasta el 25% en peso, basado en el equivalente de ácido libre del polímero.

Se halló que la inclusión de tales polímeros reduce la higroscopicidad, aumenta la dureza, la plasticidad y mejora la temperatura de transición vítrea. La plasticidad mejorada es beneficiosa ya que facilita el trabajo (mecánico) de los sólidos (es decir, a temperaturas elevadas) y facilita la fabricación del producto detergente que comprende el sólido. Una temperatura de transición vítrea más alta es beneficiosa ya que ayuda a la estabilidad del sólido durante el almacenamiento y la manipulación, en particular en vista de las tensiones térmicas. Dicho esto, una temperatura de transición vítrea que no sea demasiado alta ayudará a la rápida disolución del producto en agua tibia ya que ayuda a licuar el sólido durante el uso aumentando el área superficial. Preferiblemente, la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) del sólido es menor de 80°C, más preferiblemente de desde 10 hasta 60°C, incluso más preferiblemente desde 15 hasta 50°C y lo más preferiblemente desde 20 hasta 40°C. La reducción de la higroscopicidad fue más pronunciada si el polímero (en particular el polímero de carboxilato) usado tiene un menor peso molecular promedio máximo.

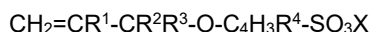
Polímero sulfonatado

El polímero sulfonatado que se emplea según la presente invención puede ser un copolímero o un homopolímero. Preferiblemente, el polímero sulfonatado es un copolímero.

Los polímeros sulfonados adecuados tienen preferiblemente una masa molecular promedio en masa de 3.000 a 50.000, más preferiblemente de desde 4.500 hasta 35.000.

En una realización preferida, la composición sólida comprende polímero sulfonatado que comprende unidades polimerizadas de uno o más monómeros de sulfonato insaturados seleccionados de ácido 2-acrilamidometil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida.

Según otra realización preferida, la composición sólida comprende polímero sulfonatado que comprende unidades polimerizadas de uno o más monómeros de sulfonato insaturados representados por la siguiente fórmula:



En la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> representan independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidrógeno;

X representa hidrógeno o álcali.

Según una realización particularmente preferida, el polímero sulfonatado es un copolímero que comprende unidades polimerizadas de ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturado. Más preferiblemente, el copolímero sulfonatado comprende los siguientes monómeros en forma polimerizada:

- el 50-90% en peso de uno o más ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados;
- el 10-50% en peso de monómeros de sulfonato insaturados tal como se definieron anteriormente en el presente documento.

Según otra realización preferida, los ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados en el copolímero sulfonato se seleccionan de ácido acrílico, ácido met(acrílico) y combinaciones de los mismos.

10 Como tal, muy preferidos para su uso en el sólido de invención son copolímeros sulfonados que tienen las siguientes propiedades combinadas:

- que estén presentes en una cantidad de desde el 10 hasta el 35% en peso, basado en el equivalente de ácido libre; y
- que estén parcial o completamente neutralizados; y
- que tengan una masa molar promedio (Mw) de desde 3.000 hasta 50.000

20 • que comprendan los siguientes monómeros en forma polimerizada: el 50-90% en peso de uno o más ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados; y el 10-50% en peso de monómeros de sulfonato insaturados seleccionados de ácido 2-acrilamidometil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilicamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico.

#### 25 Polímero de policarboxilato

El término "polímero de policarboxilato" se usa en el presente documento para abarcar también la forma de ácido y es diferente del ácido que está presente en el sólido.

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

35 Los polímeros de policarboxilato que tienen una masa molar promedio (Mw) de desde 900 hasta 100.000, más preferiblemente de 1100 a 10.000, dieron mejores resultados en cuanto a la mejora adicional de los beneficios descritos de añadir polímero.

40 Preferiblemente, el sólido comprende polímero de policarboxilato seleccionado de poliacrilato, copolímeros de poliacrilato, 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 poliitaconato y combinaciones de los mismos.

45 Polímeros de policarboxilato muy preferidos son los poliacrilatos. Los poliacrilatos adecuados están disponibles comercialmente, tales como 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.

50 Se prefieren poliacrilatos que estén parcial o completamente neutralizados.

Como tales, muy preferidos para su uso en el sólido de la invención son los poliacrilatos que tienen las siguientes propiedades combinadas:

- que estén presentes en una cantidad de desde el 10 hasta el 35% en peso, basándose en el equivalente de ácido libre; y
- que estén parcial o completamente neutralizados; y
- que tengan una masa molar promedio (Mw) de desde 900 hasta 100.000; y
- que sean homopolímeros.

65 De los polímeros de policarboxilato y los polímeros sulfonados, los polímeros de policarboxilato son los más preferidos.

Tintes en el sólido

- El sólido de la invención puede, dependiendo del aminopolicarboxilato y del ácido usados, estar coloreado y, por ejemplo, tener un matiz amarillento. La translucidez de tal sólido puede mejorarse adicionalmente añadiendo un colorante opuesto del círculo cromático, que es preferiblemente un tinte. Por ejemplo, el amarillo se opone al azul en el círculo cromático y el violeta se opone al verde. Esto hará que el sólido en esencia sea más incoloro, lo que puede ser preferido. Se observa que es necesario añadir tintes típicos 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 es de como máximo el 0,2% en peso.
- 10 El sólido detergente gofrado contiene preferiblemente no más del 30% en peso de componentes distintos de aminopolicarboxilato, ácido, poliacrilato y/o polímero sulfonado, 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 no están presentes esencialmente componentes adicionales. Si están presentes componentes adicionales en la composición sólida, estos son preferiblemente componentes no cristalinos solubles en agua.

Forma del sólido

- 20 El sólido de la invención puede tener cualquier forma y tamaño adecuados.
- Cuando se usa, como parte de un producto detergente o de otro modo, está presente preferiblemente en al menos un volumen continuo de 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 el sólido de la invención sea fácilmente visible a simple vista, permitiendo que sea mejor apreciada por su atractivo visual. El sólido puede estar presente en cualquier forma adecuada.
- 25 Cuando se usa, como parte de un producto detergente o de otro modo, tiene preferiblemente al menos un área de superficie continua, preferiblemente plana en general, de 0,5 a 25 cm<sup>2</sup>, incluso más preferiblemente de desde 1,0 hasta 10 cm<sup>2</sup>, lo más preferiblemente desde 2,0 hasta 5 cm<sup>2</sup>. Dichos tamaños preferidos permiten que el gofrado sea fácilmente visible a simple vista, permitiendo que se aprecie mejor su aspecto visual por el ojo humano inexperto.
- 30 El sólido 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, el sólido 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%.

Producto detergente

- El sólido detergente gofrado puede formar un producto detergente (dosis unitaria) por sí mismo o formar parte de un producto detergente (dosis unitaria). Si forma parte de un producto detergente de dosis unitaria, el producto detergente comprende el sólido según el primer aspecto de la invención en una cantidad de desde el 1 hasta el 90% en peso, preferiblemente en una cantidad de desde el 5 hasta el 85% en peso, más preferiblemente en una cantidad de desde el 10 hasta el 70% en peso, e incluso más preferiblemente en una cantidad de desde el 20 hasta el 50% en peso.
- 45 En el caso de productos detergentes para lavavajillas, la cantidad particularmente preferida del sólido de la invención es de desde el 5 hasta el 60% en peso, más preferiblemente del 10 al 50% en peso e incluso más preferiblemente del 15 al 40% en peso.
- 50 En el caso de productos detergentes para el borde de la taza del inodoro, la cantidad particularmente preferida del sólido de la invención es de desde el 10 hasta el 85% en peso, más preferiblemente del 20 al 80% en peso e incluso más preferiblemente del 40 al 70% en peso.
- 55 En el caso de productos detergentes para ropa, la cantidad particularmente preferida del sólido de la invención es de desde el 1 hasta el 60, más preferiblemente del 2 al 50% en peso, e incluso más preferiblemente, del 5 al 35% en peso.
- 60 Al menos parte del sólido según la invención es visualmente distinta del resto de la(s) parte(s) del producto detergente. El carácter distintivo visual del sólido se basa preferiblemente en que el sólido tenga una translucidez (mayor en comparación con la(s) otra(s) parte(s) sólida(s) del producto detergente y/ el presente gofrado). El carácter distintivo del sólido puede mejorarse adicionalmente mediante una coloración distintiva adecuada. Esto puede ser haciéndolo de un color más intenso o menos intenso (por ejemplo, incoloro). Preferiblemente, por

supuesto, cuando se aplica coloración, la translucidez se mantiene en un grado apreciable. Generalmente, los colorantes, tales como tintes y/o pigmentos, son eficaces en cantidades bajas y, como tales, esto normalmente no es problemático. En cualquier caso, se prevé particularmente que la composición sólida de la invención se use para proporcionar un producto detergente con atractivo visual mejorado.

5 El sólido puede estar presente en cualquier forma o formas adecuadas, tales como una o más capas, estructuras lineales (por ejemplo, varillas, vigas), formas esféricas o cuboides o combinaciones de las mismas. Las formas preferidas son las siguientes: cuboide, cilindro, esfera, barra, barra en X, pirámide, prisma, cono, cúpula y tubo (circular). De estas formas más preferidas son barra, barra en X, cilindro, cuboide, tubo (circular) y esfera.

10 Cualquiera que sea la disposición geométrica del sólido de la invención (dentro del producto detergente en general), se prefiere que al menos parte del sólido forme parte de la superficie del producto detergente. Más preferiblemente, al menos el 10%, el 20%, el 30%, el 40% más preferiblemente al menos el 50% del área superficial del producto detergente está formado por el sólido. Preferiblemente como máximo el 95%, el 90% y más preferiblemente como máximo el 85% del área superficial del producto detergente está formado por el sólido.

20 El sólido de la invención en el producto detergente puede actuar por sí mismo como matriz y contener parte, o la totalidad, de los componentes adicionales en el producto detergente. En este sentido, el sólido de la invención puede usarse para formar una piel de gofrado (parcial). Ventajosamente, el sólido actúa como una matriz translúcida que contiene uno o más cuerpos distintos, que pueden ser visibles en la matriz. Teniendo los cuerpos preferiblemente forma de esferas o cubos. Estando los cuerpos preferiblemente coloreados.

25 En general, el experto en la técnica está dotado de la capacidad de usar el sólido gofrado de la invención en su beneficio cuando prepara productos detergentes más atractivos. Tal como se describió anteriormente, son muy preferidas maneras de usar el sólido en un producto detergente en el que el sólido permanece claramente visible, que puede apreciarse por su naturaleza translúcida y/o brillante y, por supuesto, por su gofrado.

30 El producto detergente según la invención comprende el sólido gofrado según la invención. Como tal, el producto detergente (en su conjunto) comprenderá aminopolicarboxilato quirral, ácido orgánico y agua en virtud de esto. El producto detergente comprende preferiblemente además, pero preferiblemente en la(s) otra(s) parte(s) distintas del sólido de la invención, al menos un componente activo detergente adicional, y preferiblemente una o más de enzimas, estabilizadores enzimáticos, agentes de blanqueo, activador del blanqueador, catalizador del blanqueador, eliminadores del blanqueador, agentes auxiliares de secado, silicatos, agentes para el cuidado de metales, colorantes, perfumes, dispersantes de jabón de cal, agentes antiespuma, antideslustre, anticorrosión, tensioactivos y otros adyuvantes.

#### Adyuvantes adicionales

40 Pueden seleccionarse materiales adyuvantes adicionales de 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales de precipitación, 3) materiales de intercambio de iones de calcio y 4) mezclas de los mismos. Los ejemplos de materiales adyuvantes 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 precipitación incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio. Preferiblemente, el producto detergente comprende carbonato de sodio en el intervalo de desde el 5 al 50% en peso, lo más preferiblemente del 10 al 35% en peso. Los ejemplos de materiales adyuvantes de intercambio de iones de calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos amorfos o cristalinos 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 C, zeolita X, zeolita Y y también la zeolita tipo P tal como se describe en el documento EP-A-0.384.070.

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

60 El adyuvante puede ser aluminosilicato cristalino, preferiblemente un aluminosilicato de metal alcalino, más preferiblemente un aluminosilicato de sodio. Esto normalmente está presente en 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.

65 Estos materiales contienen algo de agua ligada 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<sub>2</sub> en la fórmula anterior. Pueden prepararse fácilmente por 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.

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

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

El carbonato alcalino se aprecia en vista de su doble función como adyuvante y tampón y está presente preferiblemente en el producto detergente. Si está presente, la cantidad preferida de carbonato alcalino en el producto 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, tales como proporcionar una buena capacidad de tamponamiento. Los carbonatos alcalinos preferidos son el carbonato de sodio y/o potasio, de los que se prefiere particularmente el carbonato de sodio. El carbonato alcalino presente en el producto 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

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

En el caso de productos detergentes para lavavajillas, la cantidad particularmente preferida de tensioactivo es de desde el 0,5 al 25% en peso, preferiblemente del 2 al 15% en peso. En el caso de productos detergentes para el borde de la taza del inodoro, la cantidad particularmente preferida de tensioactivo es de desde el 0,5 al 55, preferiblemente del 10 al 40% en peso. En el caso de productos detergentes para ropa, la cantidad de tensioactivo particularmente preferida es desde el 2 hasta el 70, preferiblemente del 10 al 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, de Schwartz y Perry, Interscience 1949, vol. 2 de Schwartz, Perry y Berch, Interscience 1958, en la edición actual 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

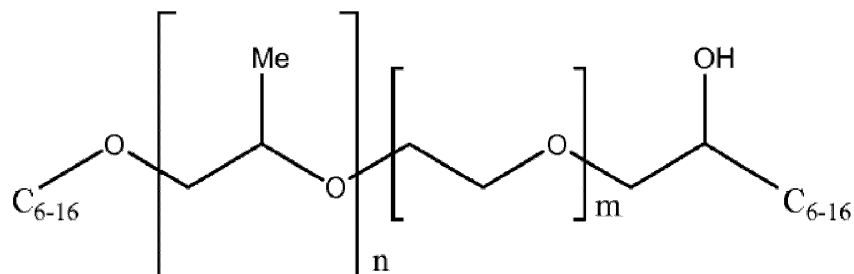
Los tensioactivos no iónicos adecuados que pueden usarse incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquiflenoles con óxidos de alquileno, especialmente óxido de etileno,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

Preferiblemente, se usan tensioactivos no iónicos de baja formación de espuma, particularmente del grupo de los alcoholes alcoxilados. En particular, alcoholes primarios alcoxilados, ventajosamente etoxilados, con preferiblemente de 8 a 18 átomos de C y un promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el residuo alcohólico puede ser lineal o preferiblemente ramificado con metilo en la posición 2 o pueden contener residuos lineales y ramificados con metilo en la mezcla, como están normalmente presentes en residuos de oxoalcohol, se usan preferentemente como tensioactivos no iónicos. En particular, sin embargo, se prefieren los 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 estos, 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 de 60 a 100 OE, y más preferiblemente desde 70 hasta 90 OE. Los alcoholes grasos de sebo particularmente preferido con más de 12 OE son alcoholes grasos de sebo con 80 OE.

También se usan de manera especialmente preferente tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados, de manera particularmente preferida del grupo de los alcoholes alcoxilados mixtos y en particular del grupo de los tensioactivos no iónicos EO-AO-EO. Los tensioactivos no iónicos usados preferiblemente 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 polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Tales tensioactivos no iónicos (PO/EO/PO) se distinguen además por un buen control de la espuma.

5 Los tensioactivos no iónicos más preferidos son según la fórmula:



10 en la que n es de desde 0 hasta 5 y m desde 10 hasta 50, más preferiblemente en la que n es de desde 0 hasta 3 y m es desde 15 hasta 40, e incluso más preferiblemente en la que n es 0 y m es de desde 18 hasta 25. Los tensioactivos según esta fórmula fueron particularmente útiles para reducir las manchas de la vajilla tratada en un lavavajillas. Preferiblemente al menos el 50% en peso del tensioactivo no iónico comprendido por el producto detergente de la invención es tensioactivo no iónico según esta fórmula. Tales tensioactivos no iónicos están  
15 disponibles comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial Dehypon WET (proveedor: BASF) y Genapol EC50 (proveedor Clariant).

El producto detergente comprende preferiblemente desde el 0,5 hasta el 15% en peso de tensioactivo no iónico. La cantidad total más preferida de tensioactivos no iónicos es de desde el 2,0 hasta el 8% en peso e incluso más  
20 preferida es una cantidad de desde el 2,5 hasta el 5,0% en peso. El tensioactivo no iónico usado en el producto detergente puede ser un único tensioactivo no iónico o una mezcla de dos o más tensioactivos no iónicos.

El tensioactivo no iónico está presente preferiblemente en cantidades del 25 al 90% en peso basándose en el peso total del sistema de tensioactivos. Pueden estar presentes tensioactivos aniónicos, por ejemplo, en  
25 cantidades en el intervalo de desde el 5 hasta el 40% en peso del sistema de tensioactivos.

#### Tensioactivos aniónicos

Los tensioactivos aniónicos adecuados que pueden usarse son preferiblemente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen desde  
30 aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la porción alquilo de radicales acilo superiores. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos sintéticos adecuados son los alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes superiores C8 a C18, producidos, por ejemplo, a partir de aceite de sebo o coco, alquil C9 a C20 bencenosulfonatos de sodio y  
35 potasio, particularmente alquil C10 a C15 bencenosulfonatos secundarios lineales de sodio; y alquil gliceril éter sulfatos de sodio, especialmente aquellos éteres de los alcoholes superiores derivados de aceite de sebo o coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Los tensioactivos aniónicos preferidos son alquil C11 a C15 bencenosulfonatos de sodio y alquil C12 a C18 sulfatos de sodio. También son aplicables los tensioactivos tales como los descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia a la salinización, los  
40 tensioactivos de alquilpoliglicósidos descritos en el documento EP-A-070 074 y alquilmonoglicósidos.

#### Sistema de blanqueo

Se prefiere que el producto detergente según la invención comprenda al menos el 5% en peso, más preferiblemente al menos el 8% en peso e incluso más preferiblemente al menos el 10% en peso de agente de  
45 blanqueo por peso total del producto. El agente de blanqueo comprende preferiblemente un agente liberador de cloro o bromo o un compuesto peroxigenado. Preferiblemente, el agente de blanqueo se selecciona de peróxidos (incluyendo sales de peróxido tales como percarbonato de sodio), perácidos orgánicos, sales de perácidos orgánicos y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el agente de blanqueo es un peróxido. Lo más  
50 preferiblemente, el agente de blanqueo es un percarbonato.

El producto detergente de la invención puede contener uno o más activadores del blanqueador tales como precursores de blanqueadores peroxiacidos. Los precursores de blanqueadores peroxiacidos son bien conocidos en la técnica. Como ejemplos no limitativos pueden nombrarse N,N,N',N'-tetraacetilendiamina (TAED),  
55 nonanoiloxibencenosulfonato de sodio (SNOBS), benzoiloxibencenosulfonato de sodio (SBOBS) y el precursor de peroxiacido catiónico (SPCC) tal como se describe en el documento US-A-4.751.015.

Preferiblemente, el producto detergente comprende un catalizador del blanqueador. Particularmente preferido es un catalizador del blanqueador que es 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 del blanqueador se separe físicamente del blanqueador en el producto detergente (para evitar una activación prematura del blanqueador). También pueden usarse catalizadores de cobalto o hierro.

#### Enzimas

El producto detergente de la invención comprende preferiblemente una o más enzimas elegidas de proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidasa/oxidasa, pectato liasas y mananasas. Es particularmente preferida la 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 del 0,001 al 0,8% en peso.

#### Silicatos

Los silicatos son componentes detergentes conocidos y, a menudo, se incluyen para proporcionar beneficios para el cuidado del lavado de vajilla y reducir la corrosión de la vajilla. Los silicatos particularmente preferidos son disilicato de sodio, metasilicato de sodio y filosilicatos cristalinos o mezclas de los mismos. Si está presente, 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 del producto detergente.

#### Perfume

Preferiblemente, el producto detergente 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 de desde el 0,001 hasta el 4% en peso e incluso más preferiblemente de 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. Muchos ejemplos adecuados de perfumes se proporcionan en el CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 Internacional Buyers Guide, published by CFTA Publications and OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80ª edición anual, publicado por Schnell Publishing Co. En mezclas de perfumes, preferiblemente del 15 al 25% en peso son notas de salida. Las notas de salida se definen por Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80). Las notas de salida preferidas se seleccionan de aceites cítricos, linalool, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

#### Tintes matizantes

En particular, para los productos detergentes para ropa según la invención, se prefiere que estos comprendan un tinte matizante. Por ejemplo, los tintes matizantes se añaden a las formulaciones de detergentes para ropa para mejorar la blancura de los tejidos. Los tintes matizantes son preferiblemente tintes azules o violetas que son sustantivos para los tejidos. Puede usarse una mezcla de tintes matizantes y, de hecho, se prefieren para tratar 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 detergente

El producto detergente de la invención puede estar en cualquier forma adecuada. Debido a la presencia del sólido de la invención, contiene al menos una parte sólida. El resto del producto detergente también puede ser no sólido, tal como en forma de líquido, pero preferiblemente contiene al menos una parte sólida, no líquida, no en polvo, adicional, tal como y preferiblemente un polvo compactado (que ya no se considera un polvo como tal).

El producto detergente 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 no conformado adicional, tal como un líquido y/o polvo; o en forma de pastillas. Para facilitar su uso, la dosis unitaria tiene un tamaño y una forma para que quepa en la cubeta del detergente de una máquina lavavajillas doméstica convencional, una lavadora o un soporte para el borde del inodoro, tal como se conoce en la técnica. En una realización preferida, el producto detergente de dosis unitaria 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.

Las bolsas de dosis unitarias ventajosas tienen preferiblemente más de un compartimento.

Las pastillas de dosis unitaria ventajosas son aquellas que tienen más de una región de pastilla visualmente distinta. Por ejemplo, tales regiones pueden estar formadas por dos capas distintas (coloreadas) o una pastilla que tiene un cuerpo principal y un inserto distinto, tal como formando un huevo anidado. Independientemente de su orientación, un beneficio del uso de bolsas multicompartimentales/pastillas multirregionales es que puede usarse para reducir/impedir reacciones químicas no deseadas entre dos o más componentes durante el almacenamiento mediante segregación física.

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

Preferiblemente, el producto detergente de dosis unitaria se envuelve para mejorar la higiene y la seguridad del consumidor. Ventajosamente, la envoltura se basa en una película soluble en agua que preferiblemente es una película a base de poli(alcohol vinílico) (PVA). Tal envoltura impide el contacto directo del producto detergente con la piel del consumidor cuando se coloca la dosis unitaria en la cubeta/soporte de detergente de, por ejemplo, un lavavajillas. Por supuesto, un beneficio adicional es que el consumidor tampoco necesita quitar un envoltorio soluble en agua antes de su uso. El empaquetado del producto detergente mejora adicionalmente la estabilidad del producto detergente.

Los productos detergentes según la invención pueden prepararse usando métodos y equipos conocidos en el campo de la fabricación de productos detergentes. El producto detergente según la invención puede prepararse combinando el sólido de la invención junto con el resto de los componentes detergentes. En vista de la preparación de pastillas, una manera particularmente preferida de combinación es comprimiendo el sólido sobre (o dentro) del resto de los componentes de la pastilla y/o añadiendo el sólido en forma calentada (líquida) sobre el resto de los componentes, preferiblemente conformados previamente.

Formulaciones de producto detergente preferidas

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

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

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

Componente	Cantidad (% en peso)
Sólido según la invención	del 15 al 40
Adyuvante 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 de blanqueo + activador del blanqueador + catalizador del blanqueador	del 2 al 20
Fosfato	como máximo el 1,0
Preferiblemente perfume y colorantes en una cantidad combinada	del 0,001 al 1,5

En el caso de un producto detergente para el borde del inodoro, el producto es preferiblemente una composición de bloques sólidos, por ejemplo, sin comprender partes líquidas y/o partes en polvo/granulares e incluso más preferiblemente que tenga la siguiente composición:

Componente	Cantidad (% en peso)
Sólido según la invención	del 40 al 70

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

En el caso de productos detergentes para ropa, estos tienen ventajosamente la siguiente composición:

Componente	Cantidad (% en peso)
Sólido 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	del 0,001 al 4

#### 5 Procedimiento para fabricar el sólido

El procedimiento para fabricar el sólido detergente gofrado según la invención tiene el beneficio de ser tanto sencillo como económico y omite la necesidad de añadir inhibidores de formación de cristales adicionales. La simplicidad y facilidad del procedimiento también lo convierten en un procedimiento que puede proporcionar el sólido gofrado con una cantidad reducida de energía, y lo convierte en una producción a escala de fábrica más modificable con una cantidad reducida de residuo (por ejemplo, una menor complejidad reduce la cantidad de producto que es necesario descartar debido a imperfecciones de productos).

La etapa I. del procedimiento según la invención es proporcionar una disolución acuosa que comprende:

- 15 a) equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato quiral no cristalino; y
- b) equivalente de ácido libre de ácido orgánico no cristalino diferente de aminopolicarboxilato,
- 20 en el que la razón de a):b) es de desde 1:2 hasta 8,8:1.

La combinación de los componentes en 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 completamente los componentes a) y b) a la temperatura de ebullición para simplificar el procesamiento. Tanto el aminopolicarboxilato quiral como el ácido orgánico pueden añadirse como disoluciones acuosas preparadas previamente independientes, lo que se prefiere para simplificar adicionalmente el procesamiento.

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, más preferiblemente de al menos 70, incluso más preferiblemente de al menos 90 y todavía incluso más preferiblemente de al menos 100°C.

La disolución acuosa en la etapa I. debe ser homogénea al menos con respecto al aminopolicarboxilato quiral, el ácido orgánico y el agua. 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. Preferiblemente, la disolución acuosa proporcionada en la etapa I comprende desde el 40 hasta el 95% en peso de agua, preferiblemente desde el 45 hasta el 85% en peso.

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

En la etapa II. del procedimiento se retira agua de la disolución acuosa proporcionada en la etapa I. por evaporación a una temperatura de al menos 50°C, para proporcionar un contenido de agua de desde el 0,7 hasta

el 25% en peso. Preferiblemente, el agua se retira 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.

5 La manera preferida de retirar el agua en la etapa II. es aplicando suficiente calor para llevar a ebullición la disolución acuosa proporcionada en la etapa I. Esto permite una rápida retirada del agua, lo que es ventajoso para obtener los beneficios del sólido según la invención. Como tal, la retirada del agua puede realizarse mediante cualquier medio adecuado, pero preferiblemente es tal que la retirada del agua esté a la par con la ebullición en condiciones ambientales por lo demás convencionales, o más rápido.

10 La etapa II. preferiblemente no implica secado por pulverización. En particular, el secado por pulverización puede fomentar la formación de cristales y, por tanto, reduce la translucidez del sólido resultante.

15 Además, si se seca por pulverización hasta obtener un polvo, el polvo requiere una recombinación adicional en un sólido no pulverulento sustancial de tamaño apreciable para ser gofrado. Esto podría realizarse, por ejemplo, recalentando el polvo, derritiéndolo y enfriándolo para formar un sólido de tamaño sustancial, pero esto requiere volver a trabajar sustancialmente el producto, lo que requiere mucho tiempo y energía.

20 En la etapa III. se reduce preferiblemente la temperatura de la mezcla desecada hasta menos de 45°C para obtener un sólido. Más preferiblemente, se reduce la temperatura hasta menos de 40, 35, 30°C, incluso más preferiblemente hasta desde 15 hasta 25°C y todavía incluso más preferiblemente hasta desde 20 hasta 25°C para obtener un sólido. La etapa III. puede realizarse usando enfriamiento pasivo o activo. El enfriamiento activo puede realizarse usando cualquier medio convencional tal como mediante refrigeración.

25 En una etapa III. particularmente preferida, el enfriamiento de la mezcla desecada se logra mediante intercambio de calor con el resto de las partes (más frías) del producto detergente. En este sentido, se prefiere particularmente que el “sólido” se aplique en forma líquida/viscosa que tenga una temperatura elevada, sobre el resto del producto detergente y se deje solidificar *in situ*.

30 El gofrado del sólido puede tener lugar en cualquier punto adecuado después de la etapa II, lo que significa un punto en el que el material es suficientemente viscoso/sólido para gofrarse de manera estable. Una manera preferida de proporcionar el gofrado es mediante estampación del sólido mediante un sello o rodillo.

35 Otra manera de proporcionar el gofrado es mediante colada de la mezcla desecada suficientemente líquida/viscosa en un molde adecuado, que porta una plantilla de gofrado adecuada en el interior del molde. En general, dada la información proporcionada de que el sólido es duro cuando se enfría, pero puede ser más elástico a temperatura elevada, el experto en la técnica puede usarlo esto en su propio beneficio para realizar un gofrado adecuado.

40 Preferiblemente, el sólido según la invención puede obtenerse mediante el procedimiento según la invención. Se demostró que los sólidos preparados según el procedimiento de la invención son altamente beneficiosos en vista de los atributos indicados anteriormente.

45 A menos que se indique lo contrario, los aspectos preferidos en el contexto de un aspecto de la invención (por ejemplo, el sólido) también son aplicables como aspectos preferidos en el contexto de uno de los otros aspectos de la invención haciendo los cambios necesarios (por ejemplo, uso del sólido).

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

**Ejemplos**

50 Métodos analíticos

*Difracción de rayos X (XRD)*

55 Se usa XRD para detectar la presencia de material cristalino en el sólido usando la técnica de dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS). La XRD se lleva a cabo usando un difractómetro de rayos X D8 Discover de Bruker AXS (número de activación: 114175). Las mediciones de XRD se realizan usando los siguientes ajustes:

	2θ (7 - 55°)
Theta 1	7,0
Theta 2	10,0/25,0/40,0
Generador de rayos X (kV/μA)	50/1000

Tiempo (s)	300
Colimador (mm)	1
Distancia al detector (cm)	32,5
Ánodo de tubo	Cu

*Calorimetría diferencial de barrido*

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

10

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 5,00°C/min;
Atmósfera	Nitrógeno 20 ml/min

La T<sub>g</sub> de las muestras se mide con el segundo calentamiento (es decir, la última etapa de calentamiento en el régimen de temperaturas de DSC).

15 Ejemplos 1 y2

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

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

	Ej. 1 y 2
<sup>1</sup> GLDA	46
<sup>2</sup> Ácido cítrico	46
<sup>3</sup> Poliacrilato	8
Agua	128
<sup>1</sup> GLDA: Dissolvine GL-47-S (proveedor: Akzo Nobel) es una disolución al 47% de GLDA que contiene agua al 50%. La cantidad proporcionada en la tabla A es la cantidad de GLDA. <sup>2</sup> Ácido cítrico: usado como una disolución al 50%. La cantidad proporcionada en la tabla A es la cantidad de ácido cítrico. <sup>3</sup> Poliacrilato: Sokalan PA 25 CL (proveedor: BASF), suministrado como gránulos que comprenden poliacrilato al 80%. La masa molar promedio Mw es de 4000. La cantidad en la tabla A es la cantidad de poliacrilato.	

25 Después de la disolución, las disoluciones acuosas se calentaron hasta ebullición en una sartén. A continuación, se continuó la ebullición para permitir la evaporación del agua. El líquido se vertió en moldes a base de silicio en la forma general de o bien una forma similar a una naranja, una forma de concha o una forma de estrella, moldes que tienen gofrados pequeños en la superficie interior. Se dejó enfriar pasivamente el líquido hasta temperatura ambiente en los moldes para solidificarlo. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se retiraron los moldes de silicio y se fotografiaron los sólidos. La figura 1 es una fotografía de una forma similar a una naranja y la figura 2 es una fotografía de la forma de estrella. A partir de las fotografías puede apreciarse fácilmente el gofrado superficial pequeño. El gofrado no proporciona sólo una experiencia visual mejorada, sino también una experiencia táctil mejorada.

30

**REIVINDICACIONES**

1. Sólido detergente gofrado que comprende:
- 5 a) desde el 25 hasta el 88% en peso de equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato quirral no cristalino; y
- b) desde el 10 hasta el 60% en peso de equivalente de ácido libre de ácido orgánico no cristalino diferente del aminopolicarboxilato; y
- 10 c) desde el 0,7 hasta el 25% en peso de agua;
- en el que el ácido orgánico tiene una masa molecular promedio de como máximo 500 Dalton, estando la masa molecular basada en el equivalente de ácido libre.
- 15 2. Sólido según la reivindicación 1, en el que el área gofrada cubre desde el 1 hasta el 90% del área superficial total, preferiblemente desde el 5 hasta el 70% y más preferiblemente desde el 10 hasta el 60%.
3. Sólido según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el gofrado comprende
- 20 • protuberancias que tienen una altura desde el plano superficial local de al menos 2 micrómetros, preferiblemente desde 10 hasta 500 micrómetros, más preferiblemente desde 15 hasta 250 micrómetros e incluso más preferiblemente desde 20 hasta 100 micrómetros;
- 25 • depresiones que tienen una profundidad desde el plano superficial local de al menos 2 micrómetros, preferiblemente desde 10 hasta 500 micrómetros, más preferiblemente desde 15 hasta 250 micrómetros e incluso más preferiblemente desde 20 hasta 100 micrómetros;
- o una combinación de los mismos.
- 30 4. Sólido según cualquier reivindicación anterior, en el que el gofrado proporciona al menos una letra, número, símbolo, imagen o patrón, más preferiblemente al menos una palabra, imagen de copa, imagen de hoja, emoticono, señal de advertencia o patrón de puntos.
5. Sólido según cualquier reivindicación anterior, en el que la cantidad del aminopolicarboxilato quirral es de desde el 30 hasta el 70% en peso y más preferiblemente desde el 35 hasta el 60% en peso, estando el peso basado en el equivalente de ácido libre.
- 35 6. Sólido según cualquier reivindicación anterior, en el que la cantidad del ácido orgánico es de desde el 15 hasta el 55% en peso, preferiblemente desde el 25 hasta el 50% en peso, estando el peso basado en los equivalentes de ácido libre.
- 40 7. Sólido según cualquier reivindicación anterior, en el que el aminopolicarboxilato quirral comprende ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA), ácido metilglicinadiacético (MGDA), ácido etilendiaminodisuccínico (EDDS) o una mezcla de los mismos y preferiblemente en el que el aminopolicarboxilato quirral es ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA), ácido metilglicinadiacético (MGDA) o una mezcla de los mismos.
- 45 8. Sólido según cualquier reivindicación anterior, en el que el ácido orgánico comprende ácido acético, ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido sacárico, su sal, o una mezcla de los mismos, preferiblemente en el que el ácido orgánico comprende ácido cítrico, ácido láctico, ácido acético o mezclas de los mismos, y más preferiblemente en el que el ácido orgánico comprende ácido cítrico.
- 50 9. Sólido según cualquier reivindicación anterior, en el que la cantidad de agua es de desde el 1,0 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 1,4 hasta el 15% en peso y más preferiblemente desde el 1,5 hasta el 8% en peso.
- 55 10. Sólido según cualquier reivindicación anterior, en el que a), b) y c) forman desde el 60 hasta el 100% en peso, preferiblemente desde el 70 hasta el 100% en peso, más preferiblemente desde el 80 hasta el 100% en peso, incluso más preferiblemente desde el 90 hasta el 100% en peso y todavía incluso más preferiblemente desde el 95 hasta el 100% en peso del peso total del sólido detergente gofrado.
- 60 11. Sólido según cualquier reivindicación anterior, que comprende polímero sulfonado, polímero de policarboxilato o una combinación de los mismos en una cantidad total de desde el 0,3 hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 5 hasta el 40% en peso, más preferiblemente desde el 10 hasta el 35% en peso e incluso más preferiblemente desde el 15 hasta el 25% en peso, basado en el equivalente de ácido libre del polímero.
- 65

- 5 12. Sólido según cualquier reivindicación anterior, en el que el sólido tiene una transmitancia máxima dentro del intervalo de longitudes de onda de 400 a 700 nm de al menos el 5%, preferiblemente de al menos el 10%, más preferiblemente de al menos el 20%, incluso más preferiblemente de al menos el 25% y todavía incluso más preferiblemente de al menos el 30%, en el que la transmitancia se evalúa basándose en una longitud de trayectoria de 0,5 cm a través de la composición sólida, midiendo la cantidad de luz que pasa a su través.
- 10 13. Procedimiento para la fabricación del sólido que comprende al menos una superficie gofrada según cualquier reivindicación anterior que comprende las etapas consecutivas de:
- I. proporcionar una disolución acuosa que comprende:
- 15 a) equivalente de ácido libre de aminopolicarboxilato quiral no cristalino; y
- 15 b) equivalente de ácido libre de ácido orgánico no cristalino diferente de a)
- en el que la razón en peso de a):b) es de desde 1:2 hasta 8,8:1;
- 20 II. retirar agua de la disolución acuosa mediante evaporación a una temperatura de al menos 50°C para producir una mezcla líquida desecada que tiene un contenido de agua de desde el 0,7 hasta el 25% en peso; y
- III. reducir la temperatura de la mezcla desecada para obtener un sólido
- 25 en el que el sólido se dota de un gofrado superficial después de la etapa II.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que al menos parte del gofrado se logra mediante estampación, moldeo o una combinación de los mismos y preferiblemente mediante estampación.
- 30 15. Uso del sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, para proporcionar un producto detergente gofrado que es al menos en parte translúcido y más preferiblemente que tiene una superficie con una dispersión de luz no uniforme, en el que la dispersión de luz puede medirse usando un medidor de transparencia Haze-Gard I del tipo SHBG4774, que se hace funcionar según las instrucciones del proveedor.

Figura 1 - Forma de naranja con gofrado

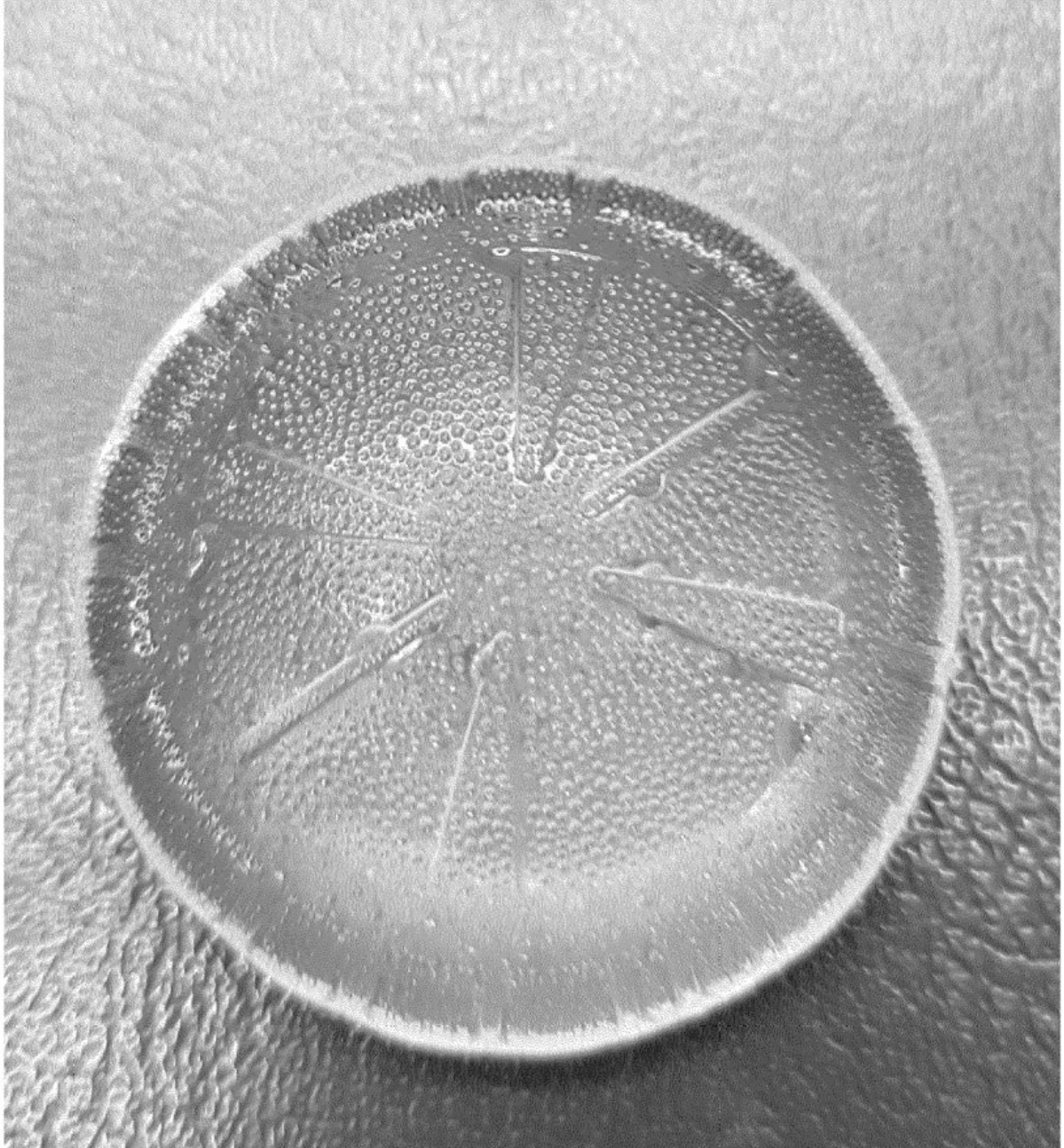


Figura 2 - Forma de estrella con gofrado

