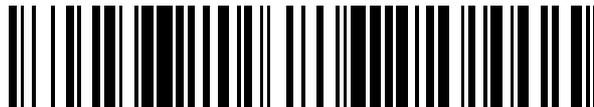


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 385**

51 Int. Cl.:

C11D 3/382 (2006.01)

C11D 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2013 E 13709939 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016 EP 2841550**

54 Título: **Composiciones acuosas de detergente líquido isotrópico estructurado exteriormente**

30 Prioridad:

23.04.2012 EP 12165195

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

22.03.2016

73 Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

BRENNAN, LEE JAMES;

KOWALSKI, ADAM JAN;

RYAN, PHILIP MICHAEL;

SANDERSON, ALASTAIR RICHARD y

WAGLE, AMI SWAPNIL

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 564 385 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

Composiciones acuosas de detergente líquido isotrópico estructurado exteriormente

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a composiciones acuosas de detergente líquido isotrópico estructurado exteriormente.

Antecedentes

10 Las composiciones de detergente líquido isotrópico no tienen la capacidad inherente de suspender partículas sólidas, por ejemplo, indicios y encapsulados. Se puede conseguir un medio de suspensión adecuado mediante la manipulación correcta de los niveles de tensioactivo y electrólito. No obstante, esto impone restricciones no deseables sobre la composición. El uso de los denominados estructurantes externos puede conseguir el poder de suspensión necesario sin imponer dichas restricciones sobre la composición.

15 Las fibras de cítricos y sus usos para la estructuración de alimentos y composiciones para el cuidado personal se describen en los documentos US2004/0086626, US2009/269376, y WO 2010/069732. La compatibilidad de una composición de detergente líquido estructurado de fibra de cítricos activada con enzimas limpiadoras y para el cuidado se describe en el documento WO 2012/052306. El documento de Estados Unidos 7.981.855 desvela composiciones tensioactivas líquidas de detergente que comprenden hasta el 15 % en peso de tensioactivo, incluido al menos el 1 % de tensioactivo aniónico, hasta el 2 % de celulosa bacteriana (preferentemente MFC) y del 0,001 al 5 % en peso de fibras de cítricos.

20 Otro sistema conocido para suspender partículas sólidas es una combinación de arcilla y un polímero modificador de la reología, como se desvela en el documento EP1402877 (Rohm and Haas) y Research Disclosure, Junio de 2000, N.º 434, pág. 1032-1033. Las arcillas tienen la desventaja de que cuando se usan como agente espesante principal tienden a interactuar con algunos ingredientes de las composiciones de detergente líquido, lo que hace que la viscosidad de la composición cambie con el tiempo y se pueda producir sinéresis.

25 Cuando se usa fibra de cítricos activada y en particular cuando se usa a un nivel suficientemente alto para suspender partículas sólidas (es decir, tiene un límite elástico suficientemente elevado) hay un problema con los residuos que quedan atrás a medida que la composición de detergente líquido estructurado exteriormente escurre por el interior del contenedor de la composición del líquido por gravedad, por ejemplo, después de que algo de líquido se haya vertido del contenedor. Estos residuos de drenaje son anti-estéticos y reducen el estructurante externo en la composición de detergente líquido.

30 Un objeto de la presente invención es reducir los residuos de drenaje de una composición de detergente líquido que comprende estructurante externo de fibra de cítricos activada.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención se proporciona una composición acuosa de detergente líquido isotrópico estructurado exteriormente que comprende:

- 35
- al menos el 10 % en peso de agua,
 - al menos el 3 % en peso de tensioactivo detergente mixto que comprende tensioactivo aniónico,
 - al menos el 0,025 % en peso de estructurante externo de fibra de cítricos activada,

40 caracterizada porque el líquido además comprende al menos el 0,05 % en peso de arcilla hinchable en agua y la viscosidad del líquido a 20 s⁻¹ y 25 °C es de al menos 0,3 Pa·s. Para el poder de suspensión, la composición preferentemente tiene un límite elástico de al menos 0,4 Pa y además comprende al menos el 0,001 % en peso, preferentemente al menos el 0,1 % en peso, más preferentemente al menos el 0,01 % en peso de partículas suspendidas que no son arcilla. El límite elástico se mide a 25 °C y se puede determinar de forma conveniente usando una copa dentada Anton Paar y geometría en pendiente. Las partículas que no son arcilla preferentemente son sólidas, lo que significa que no son ni líquidas ni gaseosas. Pueden comprender líquido contenido dentro de una carcasa sólida. Un límite elástico de 0,4 Pa cuando se genera a partir de un sistema estructurante externo que consiste únicamente en fibra de cítricos activada da lugar a residuos de drenaje visibles. Preferentemente la composición comprende al menos el 0,05 % en peso de fibra de cítricos activada, más preferentemente al menos el 0,025 % en peso, y lo más preferentemente al menos el 0,1 % en peso. Debido a que mayores niveles de activación permiten el uso de menos fibra de cítricos para conseguir un efecto estructurante determinado, el límite inferior preferido de fibra de cítricos dependerá del procedimiento de activación, la naturaleza y la cantidad de partículas suspendidas que no son arcilla y la viscosidad del líquido sin estructurar. Independientemente de esto, hay menos residuos de drenaje cuando la fibra de cítricos activada se combina con arcilla dispersable en agua para formar un sistema estructurante externo. Sin querer estar limitado por la teoría se cree que el incremento en la viscosidad a 20 s⁻¹ y 25 °C que se atribuye a la inclusión de la arcilla y su interacción con la fibra de cítricos activada hace más difícil que la red estructurante externa de fibra de cítricos activada se separe del resto de la composición líquida.

55

- 5 La arcilla mixta y el sistema estructurante externo de fibra de cítricos activada reduce visiblemente los residuos de drenaje: por ejemplo, cuando se usa un envase de PET transparente. Relaciones en peso más altas de arcilla a fibra de cítricos activada proporcionan el nivel más bajo de residuos de drenaje. Preferentemente la relación está en el intervalo de 1:1 a 15:1. Los residuos de drenaje se reducen adicionalmente con un mayor nivel de activación de fibra de cítricos.
- Para activar la fibra de cítricos, se somete a cizallamiento mecánico. Preferentemente esto se realiza durante la fabricación de una premezcla acuosa concentrada de las fibras de cítricos activadas.
- 10 Preferentemente, la composición de detergente líquido se suministra en un contenedor transparente. Por ejemplo, PET con un manguito retráctil. Las ventajas de la composición son más evidentes cuando se usa un contenedor transparente. No obstante, el beneficio de no agotar la composición de estructurante de fibra de cítricos activada cuando se deja atrás sobre la pared del contenedor se obtiene independientemente de que el contenedor sea transparente u opaco. La arcilla hinchable en agua preferentemente es sintética, más preferentemente una hectorita sintética. Una hectorita sintética adecuada es Laponite[®] EL de Rockwood.
- 15 Preferentemente la arcilla se incluye por encima del 0,1 % en peso, más preferentemente al menos el 0,2 % en peso, e incluso el 0,4 % en peso o superior, en base a la composición total. El 0,6 % en peso de Laponite EL con el 0,05 % en peso de fibra de cítricos activada proporciona una composición líquida de detergente estable que tiene una buena capacidad de suspensión sobre un amplio espectro de tensioactivos mixtos que comprenden tensioactivo aniónico.
- 20 La materia prima de arcilla puede ser polvo seco o un sol. El sol genera mayores tensiones de fluencia para el mismo nivel de arcilla usada. Como alternativa se puede usar un nivel inferior de sol para generar el mismo límite elástico, o polvo de suspensión, con un nivel determinado de fibra de cítricos activada.
- 25 Mayores niveles de arcilla preferentemente se combinan con menores niveles de fibra de cítricos activada y viceversa. Por ejemplo, una composición líquida con sistema estructurante externo que consiste en parte en el 0,05 % en peso de fibra de cítricos activada puede tener otra parte de su sistema estructurante externo suministrada por el 0,4 % en peso aproximadamente de arcilla hinchable en agua, mientras que un líquido con un sistema estructurante externo que consiste en parte en el 0,1 % en peso de fibra de cítricos activada puede tener otra parte de su sistema estructurante externo suministrada por el 0,2 % en peso aproximadamente de arcilla. Mayores niveles de arcilla permiten el uso de niveles inferiores de fibra de cítricos activada y esto permite el uso de material de pulpa cítrica en bruto de menor calidad debido a que su estructuración estable depende menos de la contribución de las fibras de cítricos activadas.
- 30 Se prefiere que las composiciones comprendan las partículas opcionales suspendidas que no son arcilla. Estas partículas pueden incluir: fragancias encapsuladas y/u otros ingredientes beneficiosos, por ejemplo, indicios/cuentas visuales funcionales o no funcionales, opalescentes, micas y otros ingredientes insolubles (enzimas, polímeros, etc.). Se pueden incorporar a la composición solos o en combinación. Las composiciones estructuradas exteriormente tienen la capacidad de suspender un amplio espectro de partículas sólidas. En general estas partículas engloban ingredientes beneficiosos: incluidos ingredientes encapsulados tales como fragancias, enzimas, cuentas/indicios visuales, mica/opalescente, silicona, etc. Las partículas suspendidas preferentemente comprenden encapsulados y lo más preferentemente comprenden encapsulados perfumados. En esta memoria descriptiva el término partículas sólidas engloba líquidos contenidos en una carcasa sólida. Como alternativa, o adicionalmente, las partículas sólidas pueden comprender indicios visuales (película) que pueden tener ingredientes beneficiosos embebidos o localizados dentro o sobre los mismos. En una realización el material sólido en forma de partículas puede comprender un material abrasivo, por ejemplo, huesos de aceituna molidos.
- 35 40 Una ventaja adicional de un sistema estructurante externo que comprende la combinación reivindicada de arcilla hinchable en agua y fibra de cítricos activada es que se pueden conseguir las altas tensiones de fluencia necesarias para suspender partículas sólidas de densidades muy diferentes en la composición líquida con cantidades relativamente bajas de fibra de cítricos activada. Esto mejora la claridad de la composición detergente estructurada exteriormente en comparación con una estructura al mismo alto límite elástico que conste únicamente de fibras de cítricos activadas. La mejora en la claridad es una ventaja particular si se suspenden indicios visuales en la composición líquida. Los consumidores también prefieren composiciones líquidas más claras.
- 45 50 Las composiciones proporcionan una dosis representativa uniforme de cualquier fragancia encapsulada suspendida u otro ingrediente beneficioso en forma de partículas suspendido para cada dosis de líquido, con el tiempo de uso. Además, tienen un buen aspecto y características de vertido deseables, es decir, no son grumosas por una acumulación continuada de la reología durante el almacenamiento como se ha comprobado con combinaciones conocidas de polímero y arcilla.
- 55 El sistema tensioactivo mixto preferentemente consiste del 10 % al 45 % en peso de tensioactivo que incluye el tensioactivo(s) aniónico(s) (en base al 100 %). No obstante, se pueden estructurar líquidos que comprenden hasta el 60 % en peso de tensioactivo mixto, incluso hasta el 75 % en peso, con la arcilla y el sistema estructurante externo de fibra de cítricos activada.

La composición de forma deseable está libre de polímeros catiónicos, puesto que éstos pueden desestabilizar una composición isotrópica, por lo demás, estable.

Descripción detallada de la invención

Agua

5 Las composiciones detergentes son acuosas y el agua forma la mayor parte del disolvente en la composición. Se pueden incluir hidrótropos tales como propilenglicol y glicerol/glicerina como codisolventes en una menor cantidad que el agua. El agua es necesaria en la composición para mantener el tensioactivo, cualquier polímero, aditivos solubles, enzimas, etc., en solución. La cantidad de agua indicada incluye tanto el agua libre como toda el agua unida. La cantidad de agua en la composición preferentemente es inferior al 20 % en peso, más preferentemente al menos el 30 % en peso.

Sistema tensioactivo mixto

15 Debido a las propiedades robustas del nuevo sistema estructurante externo hay pocas limitaciones sobre el tipo o la cantidad de sistema tensioactivo mixto. Los tensioactivos sintéticos preferentemente forman una parte importante del sistema tensioactivo. Se pueden usar mezclas de tensioactivos sintéticos aniónicos y no iónicos, o un sistema tensioactivo mixto completamente aniónico o mezclas de tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y tensioactivos anfóteros o bipolares según lo que decida el formulador para el poder de limpieza necesario y la dosis requerida de la composición detergente.

20 Los tensioactivos que forman el sistema tensioactivo mixto se pueden seleccionar entre los tensioactivos descritos en 'Surface Active Agents' Vol. 1, de Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 de Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, 'McCutcheon's Emulsifiers and Detergents' publicado por Manufacturing Confectioners Company o en 'Tenside Taschenbuch', H. Stache, 2nd Edn., Carl Hanser Verlag, 1981.

La cantidad de tensioactivo en la composición puede oscilar entre el 3 y el 75 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 60 % en peso, más preferentemente entre el 16 y el 50 % en peso. El experto apreciará que la concentración óptima de tensioactivo dependerá mayormente del tipo de producto y del modo de uso previsto.

25 El tensioactivo aniónico puede incluir jabón (sal de ácido graso). Un jabón preferido se prepara mediante la neutralización de ácido graso de coco hidrogenado, por ejemplo Prifac[®] 5908 (de Croda). También se pueden usar mezclas de ácidos grasos saturados e insaturados.

30 Los tensioactivos detergentes no iónicos son muy conocidos en la técnica. Un tensioactivo no iónico preferido es un alcohol etoxilado C₁₂-C₁₈, que comprende de 3 a 9 unidades de óxido de etileno por molécula. Son más preferidos los alcoholes etoxilados lineales primarios C₁₂-C₁₅ con un promedio de 5 a 9 grupos de óxido de etileno, más preferentemente con un promedio de 7 grupos de óxido de etileno.

35 Ejemplos de tensioactivos aniónicos sintéticos adecuados incluyen lauril sulfato de sodio, lauril éter sulfato de sodio, lauril sulfosuccinato de amonio, lauril sulfato de amonio, lauril éter sulfato de amonio, cocoil isetionato de sodio, lauroil isetionato de sodio, y N-lauril sarcosinato de sodio. Los tensioactivos aniónicos sintéticos más preferidos comprenden el tensioactivo aniónico sintético lineal sulfonato de alquilbenceno (LAS). Otro tensioactivo aniónico sintético adecuado en la presente invención es el alcohol de etoxi-éter sulfato de sodio (SAES), que comprende preferentemente altos niveles de alcohol etoxi-éter sulfato de sodio C₁₂ (SLES). Se prefiere que la composición comprenda LAS.

40 Un sistema tensioactivo mixto preferido comprende materiales activos detergentes sintéticos aniónicos y no iónicos y opcionalmente tensioactivos anfóteros, incluido óxido de amina.

Otro sistema tensioactivo mixto preferido comprende dos tensioactivos aniónicos diferentes, preferentemente bencenosulfonato de alquilo lineal y un sulfato, por ejemplo, LAS y SLES.

Los tensioactivos aniónicos sintéticos pueden estar presentes, por ejemplo, en cantidades en el intervalo del 5 % aproximadamente al 70 % en peso aproximadamente del sistema tensioactivo mixto.

45 Las composiciones detergentes además pueden comprender un tensioactivo anfótero, en el que el tensioactivo anfótero está presente a una concentración del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 15 % en peso, más preferentemente del 3 al 12 % en peso del sistema tensioactivo mixto. Ejemplos típicos de tensioactivos anfóteros y bipolares adecuados son alquilbetaínas, alquilamidobetaínas, óxidos de amina, aminopropionatos, aminoglicinatos, compuestos de imidazolilo anfóteros, alquildimetilbetaínas o alquildipolietoxibetaínas.

Fibra de cítricos activada

50 El conjunto de frutas cítricas se usa para preparar fibra de cítricos pulverizada. Tiene una "microestructura esponjosa". Se extrae el jugo de las frutas cítricas (principalmente limones y limas) para dejar el material insoluble de la pared celular de la planta y ciertos azúcares y pectinas contenidos en el interior. Se seca y se tamiza y a

- 5 continuación se lava para incrementar el contenido de fibra. Los materiales secos son grandes (fragmentos celulares de 100 μm , que consisten en fibrillas estrechamente unidas/conectadas). Después de la molienda se obtiene un material pulverizado de fibra de cítricos. El procedimiento usado deja mucha de la pared celular natural intacta mientras se extraen los azúcares. Los materiales de fibra de cítricos altamente hinchables resultantes normalmente se usan como aditivos alimentarios y se han usado como mayonesa de bajo contenido en grasas. El pH del polvo dispersable es ácido.
- 10 El microscopio muestra que la fibra de cítricos pulverizada es una mezcla heterogénea de partículas con diversos tamaños y formas. La mayoría del material consiste en grumos agregados de paredes celulares y restos de la pared celular. No obstante, se pueden identificar una serie de estructuras de tipo tubular con un diámetro abierto de 10 μm aproximadamente, con frecuencia dispuestas en grupos. Estos denominados vasos del xilema son canales de transporte de agua que se encuentran localizados principalmente en la piel de las frutas cítricas. Los vasos del xilema consisten en capas de células muertas, unidas para formar tubos relativamente largos, de 200 a 300 μm de largo. El exterior de los tubos se encuentra reforzado por lignina, que con frecuencia se asienta en anillos o hélices, impidiendo que los tubos colapsen debido a las fuerzas capilares que actúan sobre las paredes del tubo durante el transporte de agua.
- 15 Un tipo preferido de fibra de cítricos pulverizada es la fibra de cítricos de tipo N Herbacel AQ+ de Herbafoods. La fibra de cítricos tiene un contenido de fibra total (soluble e insoluble) superior al 80 % y un contenido de fibra soluble superior al 20 %. Se proporciona en forma de polvo seco fino con baja coloración y tiene una capacidad de unión de agua de 20 kg de agua aproximadamente por kilogramo de polvo.
- 20 Para obtener una estructura adecuada la fibra de cítricos pulverizada se activa (se hidrata y se abre estructuralmente) mediante dispersión a alto cizallamiento a una baja concentración de agua para formar una premezcla. Debido a que la fibra de cítricos activada dispersa es biodegradable, es ventajoso incluir un conservante en la premezcla.
- 25 El cizallamiento no debe ser tan alto como para que produzca desfibrilación. Si se usa un homogenizador de alta presión se debe hacer trabajar entre 20 y 60 MPa. Cuanto mayor sea el cizallamiento aplicado menos densas son las partículas resultantes. Aunque la morfología se modifica por el alto cizallamiento, el tamaño del agregado del procedimiento parece no cambiar. Las fibras se descomponen y a continuación rellenan la fase acuosa. El cizallamiento también desprende las partes externas de las paredes celulares y estas son capaces de formar una matriz que estructura el agua fuera del volumen de la fibra original.
- 30 Como alternativa se puede preparar una premezcla de estructuración de fibras de cítricos activadas por molienda usando un mezclador de alto cizallamiento, tal como un Silverson. La premezcla se puede pasar a través de varias fases secuenciales de alto cizallamiento para garantizar la hidratación completa y la dispersión de la fibra de cítricos para formar la dispersión de fibras de cítricos activadas.
- 35 Se puede dejar que la premezcla se hidrate adicionalmente (envejecer) después de la dispersión a alto cizallamiento. La premezcla activada preferentemente se usa fresca.
- Las premezclas homogenizadas a alta presión se prefieren sobre las premezclas molidas, puesto que son más eficientes en peso para proporcionar un poder de suspensión suficiente para líquidos.
- El incremento de la presión de homogenización proporciona una mayor eficacia en peso adicional a la premezcla. Una presión operativa adecuada es de 50 MPa aproximadamente.
- 40 El nivel de fibras de cítricos activadas en una premezcla preferentemente está en el intervalo del 1 al 5 % en peso, más preferentemente del 1,5 al 2,5 % en peso. La concentración de fibras de cítricos activadas en la premezcla depende de la capacidad del equipo para tratar con la mayor viscosidad debido a concentraciones más altas. Preferentemente, la cantidad de agua en la premezcla es al menos 20 veces superior a la cantidad de fibras de cítricos, más preferentemente al menos 25 veces, incluso de hasta 50 veces. Es ventajoso que haya un exceso de agua para hidratar completamente las fibras de cítricos activadas.
- 45 Las premezclas preferidas tienen un límite elástico medido de al menos 70 Pa como se mide usando una copa dentada Anton Paar y geometría en pendiente.
- 50 Cuando se añaden a una composición líquida de detergente las fibras de cítricos activadas aumentan el límite elástico y la viscosidad de vertido de la composición a 20 s^{-1} y la composición es un líquido de aclarado por cizallamiento. El límite elástico y la viscosidad a 20 s^{-1} en general se incrementan en consonancia con el nivel de fibra de cítricos activada.
- La fibra de cítricos activada es compatible con enzimas usadas en composiciones detergentes de lavandería y para el cuidado del hogar.
- 55 La premezcla se puede añadir al líquido detergente en forma de ingrediente post-dosificado, o como alternativa la composición se puede formar partiendo de una premezcla y a continuación añadiendo los otros ingredientes. Es

necesario cierto cizallamiento alto para dispersar completamente la premezcla en la composición pero el poder no es tan exigente como para la preparación de la premezcla.

5 La fibra de cítricos activada se debe usar a un nivel suficientemente alto para garantizar que la red estructurante externa no sedimente bajo su propio peso. Si la red sedimenta, entonces todas las partículas sólidas suspendidas sedimentarán con la red. Para evitar el atrapamiento de aire en la red estructurante, la cantidad de fibra de cítricos activada preferentemente se reduce cerca del mínimo necesario para suspender las partículas sólidas, por ejemplo, la fragancia encapsulada o huesos de aceituna molidos para composiciones de limpieza domésticas. La porción de arcilla del sistema estructurante externo ayuda a reducir el nivel de la fibra de cítricos activada necesaria. La fibra de cítricos activada se beneficia del procesamiento sin aire puesto que mejora la estabilidad de las composiciones líquidas resultantes, en particular para la separación de la capa clara inferior.

Arcilla hinchable en agua

15 Las arcillas hinchables en agua adecuadas son filosilicatos de aluminio hidratados, a veces con cantidades variables de hierro, magnesio, metales alcalinos, alcalinotérreos, y otros cationes. Las arcillas forman láminas hexagonales planas similares a las micas. Las arcillas son de grano ultrafino (normalmente se considera que es inferior a 2 µm de tamaño en las clasificaciones convencionales del tamaño de partícula).

Las arcillas normalmente se denominan 1:1 o 2:1. Las arcillas fundamentalmente están compuestas de láminas tetraédricas y láminas octaédricas. Un arcilla 1:1 consiste en una lámina tetraédrica y una lámina octaédrica, y los ejemplos incluyen caolinita y serpentina. Un arcilla 2:1 consiste en una lámina octaédrica emparejada entre dos láminas tetraédricas y sus ejemplos son illita, esmectita, y atapulgita.

20 El grupo esmectita incluye esmectitas dioctaédricas tales como montmorillonita y nontronita y esmectitas trioctaédricas, por ejemplo, saponita. También bentonita, pirofillita, hectorita, sauconita, talco, beidellita. Otros tipos de arcilla 2:1 incluyen sepiolita o atapulgita, arcillas con largos canales de agua internos en su estructura. Los filosilicatos incluyen: haloisita, caolinita, illita, montmorillonita, vermiculita, talco, paligorskita, pirofillita. La montmorillonita es un filosilicato de esmectita $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La montmorillonita es un grupo de minerales de filosilicato muy blando que normalmente se forma en cristales microscópicos para formar una arcilla. La montmorillonita es una arcilla 2:1, lo que significa que tiene dos láminas tetraédricas que emparejan una lámina octaédrica central. Las partículas tienen forma de placa con un diámetro promedio de 1 µm aproximadamente. La montmorillonita es el constituyente principal de la bentonita – un producto de la erosión de cenizas volcánicas. La hectorita es una arcilla de esmectita natural con un alto contenido de sílice. La hectorita natural es un mineral de arcilla raro blanco, graso y blando.

35 Las arcillas hinchables en agua adecuadas incluyen: esmectitas, caolines, illitas, cloritas y atapulgitas. Ejemplos específicos de dichas arcillas incluyen bentonita, pirofillita, hectorita, saponita, sauconita, nontronita, talco y beidellita como arcillas de tipo esmectita. La arcilla hinchable en agua preferentemente es una arcilla de tipo esmectita. Las arcillas de montmorillonita, incluso en presencia de agentes estabilizantes, son sensibles a la concentración iónica. Pierden su eficiencia de estructuración de líquidos a los altos niveles de electrolitos presentes normalmente en muchas composiciones detergentes. Las arcillas tienden a colapsar sobre sí mismas o flocular bajo estas condiciones. Si se produce este colapso durante el almacenamiento, el líquido perderá su estabilidad física, sufrirá sinéresis y/o la decantación de sólidos.

40 La arcilla hinchable en agua preferida es una arcilla de tipo esmectita, seleccionada del grupo constituido por laponitas, silicato de aluminio, bentonita y sílice de pirólisis. Las hectoritas sintéticas comerciales más preferidas son las laponitas de Rockwood. Las hectoritas sintéticas particularmente preferidas son: Laponite S, Laponite RD, Laponite RDS, Laponite XLS y Laponite EL. La más preferida es la Laponite EL. La Laponite RD, XLG, D, EL, OG, y LV: son todos silicatos de litio, magnesio y sodio.

45 Otras arcillas de tipo hectorita sintética incluyen: Veegum Pro y Veegum F de RT Vanderbilt y los Barasimacaloides y Proaloides de la división de Baroides de la National Lead Company.

50 Las esmectitas sintéticas se sintetizan a partir de una combinación de sales metálicas tales como sales de sodio, magnesio y litio con silicatos, en particular silicatos de sodio, a relaciones y temperatura controladas. Esto produce un precipitado amorfo que a continuación se cristaliza parcialmente. A continuación, el producto resultante se lava, se seca y se muele para dar un polvo que contiene plaquetas que tienen un tamaño de plaqueta promedio inferior a 100 nm. El tamaño de plaqueta se refiere a la dimensión lineal más larga de una plaqueta determinada. La arcilla sintética evita el uso de impurezas encontradas en la arcilla natural.

55 La laponita se sintetiza combinando sales de sodio, magnesio y litio con silicato de sodio a relaciones y temperaturas controladas cuidadosamente. Esto produce un precipitado amorfo que a continuación se cristaliza parcialmente mediante un tratamiento a alta temperatura. El producto resultante se filtra, se lava, se seca y se muele hasta un polvo blanco fino.

El tamaño de la arcilla es importante. Así, son preferidas en particular las hectoritas sintéticas muy finas debido a su pequeño tamaño de partícula. El tamaño de partícula es el tamaño de un grano discreto de arcilla humedecida. Un

tamaño de partícula adecuado es de 0,01 a 1 µm, más preferentemente de 0,05 a 5 µm y lo más preferentemente de 0,01 a 0,1 µm. La arcilla se puede moler o aplastar para llevar el tamaño promedio al intervalo deseado.

La laponita tiene unas dimensiones máximas de tamaño de plaqueta promedio inferior a 100 nm. La laponita tiene una estructura estratificada, que en dispersión en agua, se encuentra como cristales con forma de disco cada uno que tiene un espesor de 1 nm aproximadamente y un diámetro de 25 nm aproximadamente. El pequeño tamaño de plaqueta proporciona una capacidad de pulverización, reología y claridad buenas. Preferentemente, la arcilla tiene un intervalo de tamaños de partícula en el rango de los coloides. Normalmente, dichas arcillas proporcionan una solución clara cuando están hidratadas, posiblemente debido a que las partículas de arcilla no dispersan la luz cuando la arcilla se hidrata y se exfolia. Otras arcillas más grandes proporcionarán, como es necesario, un aumento bajo de la viscosidad de cizallamiento, pero las composiciones carecerán de claridad. La arcilla se encuentra presente en la composición en una cantidad de al menos el 0,05 % en peso. Preferentemente al menos el 0,1 % en peso, más preferentemente al menos el 0,2 % en peso.

Preferentemente, la arcilla se encuentra presente en una cantidad no superior al 0,7 % en peso, más preferentemente no superior al 0,6 % en peso, lo más preferentemente no superior al 0,5 % en peso.

El uso de sol de calidad de arcilla sintética reduce el tiempo de procedimiento por lotes, lo que puede ser una ventaja.

Como arcilla hinchable en agua más preferida está la arcilla sintética suministrada con el nombre Laponite EL de Rockwood. Combina un tamaño de grano muy pequeño con una tolerancia a alta concentración iónica como la que se encuentra en detergentes líquidos. La Laponite EL forma una dispersión en agua y tiene una alta carga superficial. Se dice que esto proporciona una mejor tolerancia a los electrolitos (incluyendo tensioactivos aniónicos). La Laponite EL está disponible tanto en forma de polvo como de sol. Cualquiera de ellas es adecuada para su uso en las composiciones de líquido detergente.

La Laponite tiene una estructura estratificada que, en dispersión en agua, se encuentra como cristales con forma de disco. Se puede considerar un "polímero inorgánico" de dos dimensiones en el que la fórmula empírica forma una celda unitaria en el cristal que tiene seis iones de magnesio octaédricos emparejados entre dos capas de cuatro átomos de silicio tetraédrico. Estos grupos están equilibrados por 20 átomos de oxígeno y cuatro grupos hidroxilo. La altura de la celda unitaria representa el espesor del cristal de Laponite. La celda unitaria se repite muchas veces en dos direcciones, dando lugar a un cristal con un aspecto en forma de disco. Se ha estimado que un cristal de Laponite típico contiene hasta 2000 de estas celdas unitarias. Las macromoléculas de este tamaño de partícula se conocen como coloides. Los espesantes minerales de arcilla natural tales como la bentonita y la hectorita tienen una estructura cristalina con forma de disco similar pero son más de un orden de magnitud mayor en tamaño. El tamaño de partícula primaria de la Laponite es mucho más pequeño que la hectorita o la bentonita naturales. La estructura idealizada tendría una carga neutra con seis iones de magnesio divalentes en la capa octaédrica, dando una carga positiva de 12. No obstante, en la práctica, algunos iones de magnesio se sustituyen con iones de litio (monovalentes) y algunas posiciones están vacías. La arcilla tiene una carga negativa de 0,7 por celda unitaria, que se neutraliza durante la fabricación a medida que los iones de sodio son adsorbidos sobre las superficies de los cristales. Los cristales se disponen en pilas que se mantienen juntas electrostáticamente al compartir iones de sodio en la región entre capas entre cristales adyacentes. A 25 °C en agua del grifo y con agitación rápida, este procedimiento se completa esencialmente después de 10 minutos. No es necesaria la mezcla a alto cizallamiento, a temperatura elevada o con dispersantes químicos. Una dispersión diluida de Laponite en agua desionizada puede seguir siendo una dispersión de baja viscosidad de cristales que no interaccionan durante periodos de tiempo prolongados. La superficie del cristal tiene una carga negativa de 50 a 55 mmol por 100 g⁻¹. Los bordes del cristal tienen cargas positivas pequeñas localizadas generadas mediante absorción de iones en donde termina la estructura cristalina. Esta carga positiva normalmente es de 4 a 5 mmol por 100 g⁻¹. La adición de compuestos polares en solución (por ejemplo, sales simples, tensioactivos, disolventes de coalescencia, impurezas solubles y aditivos en pigmentos, cargas o aglutinantes, etc.) a la dispersión de Laponite reducirá la presión osmótica que mantiene los iones de sodio lejos de la superficie de la partícula. Esto provoca que la doble capa eléctrica se contraiga y permite que la carga positiva más débil sobre el borde de los cristales interaccione con las superficies negativas de los cristales adyacentes.

El procedimiento puede continuar para dar una estructura de "castillo de naipes" que, en un sistema simple de Laponite, agua y sal, se ve como un gel altamente tixotrópico. Este gel consiste en una única partícula floculada mantenida por fuerzas electrostáticas débiles.

Partículas suspendidas que no son arcilla

La composición preferentemente comprende partículas suspendidas que no son arcilla. Estas partículas preferentemente son sólidas; es decir, no son ni líquidas ni gaseosas. No obstante, dentro del término sólido incluimos partículas con carcasa sólida rígidas o deformables que pueden contener fluidos. Por ejemplo, las partículas sólidas pueden ser microcápsulas tales como encapsulados de perfume, o aditivos para el cuidado en forma encapsulada. Las partículas pueden adoptar la forma de ingredientes insolubles tales como siliconas, materiales de amonio cuaternario, polímeros insolubles, abrillantadores ópticos insolubles y otros agentes

beneficiosos conocidos como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1.328.616. La propia indicación puede contener un componente segregado de la composición detergente. Debido a que la indicación debe ser soluble en agua, pero insoluble en la composición, de forma conveniente se prepara a partir de un alcohol de polivinilo modificado que es insoluble en presencia del sistema tensioactivo mixto. En ese caso, la composición detergente preferentemente comprende al menos el 5 % en peso de tensioactivo aniónico.

Las partículas suspendidas que no son arcilla pueden ser de cualquier tipo. Esto incluye encapsulados de perfume, encapsulados para el cuidado y/o indicios visuales u opacificantes sólidos suspendidos tales como mica u otros materiales opalescentes suspendidos y mezclas de estos materiales. Cuanto más se aproxime la densidad de las partículas suspendidas a la de líquido y del espesante de líquido antes de la adición de un estructurante externo, mayor será la cantidad de partículas que se puede suspender. Normalmente, se puede suspender de forma estable hasta el 5 % en peso de partículas suspendidas usando el sistema estructurante externo mixto; no obstante, son posibles cantidades de hasta el 20 % en peso.

La suspensión se consigue proporcionando límite elástico. El límite elástico tiene que ser mayor que la tensión impuesta sobre la red por las microcápsulas o los indicios, de lo contrario, la red se rompe y las partículas se pueden hundir o flotar dependiendo de si son más densas o no que el líquido base. Las microcápsulas de perfume tienen una flotabilidad casi neutra y son pequeñas, de forma que el límite elástico necesario es bajo. Las partículas de aire son más grandes y tienen la mayor diferencia de densidad y por tanto requieren un alto límite elástico ($>0,5$ Pa, dependiendo del tamaño de burbuja). Si el límite elástico no es demasiado alto las burbujas de aire pueden escapar flotando y soltarse de la superficie. Las microcápsulas preferentemente comprenden una carcasa sólida. Las microcápsulas que llevan una carga aniónica deben dispersarse bien para evitar problemas de aglomeración. También se pueden usar microcápsulas con carga catiónica. La microcápsula puede tener una carcasa de melamina-formaldehído. Otro material adecuado para la carcasa se puede seleccionar entre (poli)urea, (poli)uretano, fécula/polisacárido, xiloglucano y aminoplastos.

El diámetro de partícula promedio de las microcápsulas se encuentra en el intervalo de 1 a 100 μm y al menos el 90 % en peso de las microcápsulas preferentemente tiene un diámetro en este intervalo. Más preferentemente, el 90 % en peso de las microcápsulas tiene un diámetro en el intervalo de 2 a 50 μm , incluso más preferentemente de 5 a 50 μm . Las más preferidas son las microcápsulas con diámetros inferiores a 30 μm .

Es ventajoso tener una distribución de tamaños de partículas muy estrecha, por ejemplo, el 90 % en peso de las microcápsulas en el intervalo de 8 a 11 μm . Las microcápsulas en el intervalo de 2 a 5 μm no se pueden dispersar tan eficazmente debido al área superficial elevada de las partículas más pequeñas.

Preferentemente, la composición comprende al menos el 0,01 % en peso de microcápsulas, preferentemente con carga aniónica. Dichas microcápsulas pueden proporcionar diferentes agentes beneficiosos mediante la deposición sobre sustratos tales como tejido de lavandería. Para obtener el máximo beneficio se deben dispersar bien por toda la composición detergente líquida y la gran mayoría de las microcápsulas no deben aglomerarse de forma significativa. Cualquier microcápsula que se aglomere durante la preparación del líquido permanecerá de esa forma en el contenedor y por tanto se dispensará de forma no homogénea durante el uso de la composición. Esto es muy poco deseable. El contenido de las microcápsulas normalmente es líquido. Por ejemplo, son contenidos posibles las fragancias, aceites, aditivos suavizantes de tejidos y aditivos para el cuidado de tejidos. Las microcápsulas preferidas son partículas denominadas microcápsulas de núcleo en carcasa. Como se usa en el presente documento, el término microcápsulas de núcleo en carcasa se refiere a encapsulados en los que una carcasa que es esencial o totalmente insoluble en agua a 40 °C rodea un núcleo que comprende o consiste en un agente beneficioso (que es líquido o está disperso en un vehículo líquido).

Las microcápsulas adecuadas son las descritas en el documento US-A-5 066 419 que tiene un revestimiento desmenuzable, preferentemente un polímero de aminoplasto. Preferentemente, el revestimiento es el producto de reacción de una amina seleccionada entre urea y melamina, o sus mezclas, y un aldehído seleccionado entre formaldehído, acetaldehído, glutaraldehído o sus mezclas. Preferentemente, el revestimiento supone entre el 1 y el 30 % en peso de las partículas.

Las microcápsulas de núcleo en carcasa de otro tipo también son adecuadas para su uso en la presente invención. Las formas de preparar dichas otras microcápsulas de agentes beneficiosos, tales como perfumes, incluyen precipitación y deposición de polímeros en la interfase, tal como en coacervados, como se desvela en los documentos GB-A-751 600, US-A-3 341 466 y EP-A-385 534, así como otras vías de polimerización tales como condensación interfacial como se describe en los documentos US-A-3 577 515, US-A-2003/0125222, US-A-6 020 066 y WO-A-03/101606. Microcápsulas que tienen paredes de poliurea se desvelan en los documentos US-A-6 797 670 y US-A-6 586 107. Otras solicitudes de patente que se refieren específicamente al uso de microcápsulas de núcleo en carcasa de melamina-formaldehído en líquidos acuosos son WO-A-98/28396, WO02/074430, EP-A-1 244 768, US-A-2004/0071746 y US-A-2004/0142868.

Los encapsulados de perfume son un tipo preferido de microcápsula adecuada para su uso en la presente invención.

Una clase preferida de microcápsulas de perfume de núcleo en carcasa comprenden las que se desvelan en el

documento WO 2006/066654 A1. Éstas comprenden un núcleo que tiene entre el 5 % aproximadamente y el 50 % en peso aproximadamente de perfume dispersado entre el 95 % aproximadamente y el 50 % en peso aproximadamente de un material portador. Este material portador preferentemente es un material portador de alcohol graso o un éster sólido no polimérico, o sus mezclas. Preferentemente, los ésteres o alcoholes tienen un peso molecular de entre 100 aproximadamente y 500 aproximadamente y un punto de fusión de entre 37 °C aproximadamente y 80 °C aproximadamente, y son esencialmente insolubles en agua. El núcleo, que comprende el perfume, y el material portador están revestidos en un revestimiento esencialmente insoluble en agua sobre sus superficies externas. Microcápsulas similares se desvelan en la patente de Estados Unidos 5.154.842 y éstas también son adecuadas.

Las microcápsulas se pueden unir a sustratos adecuados, por ejemplo, para proporcionar una fragancia persistente que de forma deseable se libera después de que el procedimiento de limpieza se haya completado.

Composiciones de detergente líquido

Las composiciones de detergente tienen un límite elástico suficiente, también denominado tensión crítica, de al menos 0,08 Pa, preferentemente de al menos 0,09 Pa, más preferentemente de al menos 0,1 Pa, incluso de al menos 0,15 Pa medida a 25 °C. Estos niveles crecientes de límite elástico son capaces de suspender partículas de una densidad cada vez más diferente del líquido en bruto. Se ha comprobado que un límite elástico de 0,09 Pa es suficiente para suspender la mayor parte de los tipos de encapsulados de perfume. La arcilla pura es inestable y no puede proporcionar una estructuración eficaz de una composición acuosa de líquido detergente isotrópico. El sistema de estructuración externo mixto también permanece disperso; ni flota (para dar la separación de una capa inferior clara) ni se hunde (para dar la separación de una capa superior clara). Esta auto-suspensión se consigue garantizando que el sistema estructurante quiera ocupar todo el volumen del líquido detergente. Esto está en función de las cantidades usadas de arcilla y fibra de cítricos activada. Para obtener esto a partir de fibra de cítricos activada sola se ha descubierto la generación de un límite elástico tan alto que las burbujas de aire se suspendan y a continuación éstas desestabilicen la red estructurante.

El líquido detergente se puede formular en forma de líquido detergente concentrado para su aplicación directa a un sustrato, o para su aplicación a un sustrato después de su dilución, tal como dilución antes o durante el uso de la composición líquida por el consumidor o en aparatos de lavado.

La limpieza se puede realizar simplemente dejando el sustrato en contacto durante un periodo de tiempo suficiente con un medio líquido constituido por o preparado a partir de la composición de limpieza líquida. Preferentemente, no obstante, el medio de limpieza sobre o que contiene el sustrato se agita.

Forma del producto

Las composiciones de detergente líquido preferentemente son composiciones de limpieza de líquido concentrado. Las composiciones líquidas son líquidos verticales.

A lo largo de toda esta memoria descriptiva, todas las viscosidades indicadas son las medidas a una velocidad de cizallamiento de 20 s^{-1} y a una temperatura de 25 °C a menos que se indique lo contrario. Esta velocidad de cizallamiento es la velocidad de cizallamiento que normalmente se ejerce sobre el líquido cuando se vierte desde una botella. Las composiciones de detergente líquido de acuerdo con la invención son líquidos de aclaramiento por cizallamiento.

Procedimiento de fabricación

A los niveles más altos de fibra de cítricos activada necesaria para suspender partículas más pesadas, la cantidad de agua que se puede extraer de la base para compensar la premezcla por separado se vuelve demasiado grande de forma que la postdosificación de una premezcla estructurante no es una opción viable. En lugar de composiciones detergentes estructuradas, se pueden preparar partiendo de la fibra activada a la que se añaden los otros ingredientes en su orden de adición normal. Además de permitir la incorporación del nivel más alto de fibra activada en el líquido detergente, esto tiene la ventaja adicional de que prosigue la dispersión de la fibra activada por alto cizallamiento durante la adición de los últimos ingredientes (incluida la arcilla añadida posteriormente) en lugar de ser una etapa posterior al cizallamiento, reduciendo así el tiempo de procesado por lotes. Hemos comprobado que la mejor puesta en práctica es desairear la composición líquida antes de rellenarla en contenedores. No obstante, el sistema estructurante externo permite más flexibilidad en el procedimiento y esta etapa no es esencial.

Ingredientes opcionales

Se ha comprobado que la fibra de cítricos activada es compatible con los ingredientes habituales que se pueden encontrar en líquidos detergentes. Entre los cuales se pueden mencionar, a modo de ejemplo: espesantes poliméricos; enzimas, en particular: lipasa, celulasa, proteasa, mananasa, amilasa y pectato liasa; polímeros de limpieza, incluyendo polietileniminas etoxiladas (EPEI) y polímeros de liberación de suciedad de poliéster; agentes quelantes o secuestrantes, incluyendo HEDP (ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico) que está disponible, por ejemplo, como Dequest® 2010 en Thermphos; mejoradores de la detergencia; hidrotropos; agentes de neutralización

5 y de ajuste del pH; abrillantadores ópticos; antioxidantes y otros agentes conservantes, incluyendo Proxel®; otros ingredientes activos, adyuvantes de procesamiento, colorantes o pigmentos, portadores, fragancias, supresores de espuma o reforzadores de espuma, agentes quelantes, agentes de eliminación/anti-redeposición de suciedad de arcilla, suavizantes de tejidos, agentes de inhibición de transferencia de colorante, y catalizadores de metales de transición en una composición sustancialmente desprovista de especies de peróxigeno.

Estos y otros posibles ingredientes para su inclusión se describen adicionalmente en el documento WO 2009/153184.

Envasado

10 Las composiciones se pueden envasar en cualquier forma de contenedor. Normalmente, una botella de plástico con un cierre/boca de vertido desprendible. La botella puede ser rígida o deformable. Una botella deformable permite que la botella se pueda apretar para ayudar a dispensar. Si se usan botellas claras, pueden estar formadas de PET. Se puede usar polietileno o polipropileno clarificado. Preferentemente, el contenedor es suficientemente claro para que el líquido, con cualquier indicación visual en el mismo, sea visible desde el exterior. La botella puede estar provista con una o más etiquetas, o con un manguito retráctil que, de forma deseable, es al menos parcialmente transparente, por ejemplo, el 50 % del área del manguito es transparente. El adhesivo usado para cualquier etiqueta transparente no debe afectar de forma perjudicial a la transparencia.

Ejemplos

Ahora se describirá adicionalmente la invención con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Medición de la curva reológica de caudal

20 Las curvas reológicas de caudal se generan usando el siguiente protocolo de tres etapas:

Instrumento - Paar Physica - MCR300 con cambiador automático de muestras (ASC)

Geometría - CC27, cilindro concéntrico perfilado DIN

Temperatura - 25 °C

25 Etapa 1 - Etapas de tensión controlada entre 0,01 a 400 Pa; 40 etapas separadas logarítmicamente en tensión con 40 segundos pasados en cada punto para medir la velocidad de cizallamiento (y por tanto la viscosidad); la etapa 1 se termina una vez que se alcanza una velocidad de cizallamiento de $0,1 \text{ s}^{-1}$

Etapa 2 - Etapas de velocidad de cizallamiento controlada entre $0,1$ y 1200 s^{-1} ; 40 etapas separadas logarítmicamente en velocidad de cizallamiento con 6 segundos pasados en cada punto para determinar la tensión necesaria para mantener la velocidad de cizallamiento y por tanto la viscosidad.

30 Etapa 3 - Etapas de velocidad de cizallamiento controlada entre 1200 y $0,1 \text{ s}^{-1}$; 40 etapas separadas logarítmicamente en velocidad de cizallamiento con 6 segundos pasados en cada punto para determinar la tensión necesaria para mantener la velocidad de cizallamiento y por tanto la viscosidad.

Los resultados de las dos primeras etapas se combinan teniendo cuidado de eliminar cualquier solapamiento y garantizando que se consigan las velocidades de cizallamiento requeridas al inicio de la etapa.

35 El límite elástico en Pa se toma como valor de la tensión a una velocidad de cizallamiento de $0,1 \text{ s}^{-1}$, es decir, el equivalente a la intersección del eje y en una gráfica de Herschel-Buckley de la tensión de cizallamiento frente a la velocidad de cizallamiento. El límite elástico se tomó como punto en el que los datos cortan la viscosidad = $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ y la viscosidad de vertido se tomó como la viscosidad a 20 s^{-1} , ambas a 25 °C .

Los nombres abreviados utilizados en las composiciones tabuladas tienen los siguientes significados:

40	ACF	es premezcla al 2 % en peso de fibra de cítricos activada HPH (50 MPag).
	Agua	es agua desmineralizada.
	5BMGX	es fluorescente Tinopal de Ciba.
	Glicerol	es hidrótripo.
	MPG	es monopropilenglicol (hidrótripo).
45	NI	es Neodol 25-7 no iónico de Shell.
	NaOH	es la base hidróxido de sodio al 50 %.
	LAS	es el tensioactivo aniónico sulfonato de alquilbenceno lineal.
	MEA	es la base monoetanolamina.
	TEA	es la base trietanolamina.
50	Prifac 5908	es ácido graso saturado (jabón) de Croda
	SLES (3 OE)	es tensioactivo aniónico SLES 3EO.
	SLES (1 EO)	es tensioactivo aniónico SLES 1 EO.

	Dequest 2066	es secuestrante penta(ácido metileno-fosfónico) (o DTPMP heptasódica) de diethylenetriamina de Thermphos.
	Dequest 2010	es secuestrante HEDP (ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico) de Thermphos.
	EPEI	es polietilenoimina etoxilada PEI600EO20 Sokalan HP20 de BASF.
5	Perfume encaps Conservante	es Oasis Cap Det B72 de Givaudan. es conservante antimicrobiano Proxel GXL™, una solución del 20 % de 1,2-bencisotiazolin-3-ona en dipropilenglicol y agua de Arch Chemicals.
	Colorante azul	es colorante azul Patent.
	Colorante amarillo	es el colorante amarillo Acid.
10	Opacificante	es Acusol OP 301 de Dow.
	Perfume	es perfume sin aceite.
	Proteasa	es la enzima proteasa Savinase 16 L EX de Novozymes.
	Glidante	es un conservante de 1,3-Bis(hidroximetil)-5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona o DMDM hidantoína de Lonza.
15	Huesos de aceituna	son huesos de aceituna molidos suministrados en un grado denominado red US 16/30. Se utilizó un analizador de tamaño de partículas Sympatec y se midió la distribución del tamaño de partícula (PSD) de los huesos de aceituna como: X50 = 640,47- μ m, X90 = 821,54- μ m, Max = 1125- μ m, donde X50 es el tamaño de partícula respecto al que el 50 % de las partículas están por debajo. X90 es el tamaño de partícula respecto al que el 90 % de las partículas están por debajo y Max es el tamaño máximo de partícula medido. La densidad de los huesos de aceituna se estableció por picnometría de helio como: 1,4463 g/cm ³ .
20	Trilon BX	es una solución acuosa de la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético, un secuestrante de BASF.
25	Laponite EL	es una arcilla de hectorita sintética hinchable en agua de Rockwood
	Laponite RD	es una arcilla de hectorita sintética hinchable en agua de Rockwood

Premezcla de fibra de cítricos activada

Se preparó una premezcla de fibra de cítricos activada al 2 % en peso usando los materiales proporcionados en la tabla 1, de acuerdo con el procedimiento siguiente.

30 Tabla 1

Material	% tal como se suministra	Peso (g)
Agua desmineralizada	97,92	1958,4
Proxel GXL	0,08	1,6
Herbacel AQ+ tipo N	2,00	40,0

35 Se agitó agua desmineralizada usando un agitador con cabezal suspendido que funciona a 160 rpm. Se añadió el conservante Proxel GXL. A continuación se añadió gradualmente Herbacel AQ plus N Citrus Fibre (de: Herbafoods) para garantizar que no se formasen grumos. Se prosiguió con la agitación durante 15 minutos más para permitir que las fibras se hinchasen suficientemente antes de la fase de activación. Esta fase de activación se realizó mediante homogenización a alta presión (HPH) a 50 MPag.

Líquidos detergentes

40 Los líquidos detergentes como los especificados en los siguientes ejemplos se prepararon usando la premezcla de fibra de cítricos activada al 2 % en peso descrita anteriormente. Se añadió suficiente premezcla recién preparada a un mezclador para proporcionar el nivel necesario de fibra de cítricos activada en la composición final y se molió durante 10 minutos. A continuación, el molino se detuvo y se añadió arcilla Laponite al nivel necesario mientras se agitaba con impulsor de doble hoja. A continuación la mezcla se agitó a 300 rpm durante 15 minutos más. Se combinaron el resto de los ingredientes para completar el líquido con esta mezcla. Los encapsulados de fragancias se combinaron al final, cuando se utilizaron. La dispersión se realizó usando un Silverson en línea (L5T).

45 Evaluación del drenaje sobre la pared

50 Se evaluaron residuos visibles mediante la adición de una muestra de la composición líquida estructurada exteriormente en una botella transparente de Nunc. La botella se manipuló para garantizar que la muestra empapase completamente las paredes verticales y a continuación se dejó drenar durante unos pocos minutos. El residuo de drenaje sobre la pared resultante se evaluó visualmente frente a un líquido de comparación C preparado usando la misma base detergente y estructurado únicamente con la fibra de cítricos activada.

Líquidos de lavandería

Se preparó un líquido de lavandería isotrópico estructurado exteriormente como se especifica en la Tabla 2.

Tabla 2

Ingrediente	% activo
Agua y productos secundarios*	58,464
Laponite EL (Líqu.)	0,200
ACF	0,100
Encapsulados de perfume	0,300
Glicerol	5,000
MPG	2,000
NaOH	1,200
TEA	1,690
NI	13,720
Ácido LAS	9,150
Prifac 5908	1,500
SLES 3 OE	4,570
Dequest 2066	0,340
Proxel GXL	0,016
Perfume	1,000
Enzimas	0,750

* Los productos secundarios son fluorescentes, opacificantes y colorantes

5 Las variantes de este líquido también se prepararon utilizando la variante en polvo de Laponite EL (100 % activa) y el uso de Laponite RD. El nivel de Laponite se llevó con éxito hasta el 0,5 % en peso. Se prepararon líquidos con y sin los encapsulados de perfume. Todos los líquidos eran estables al almacenamiento en un intervalo de temperaturas de 5 a 50 °C.

10 En todos los casos, los residuos de drenaje de la fibra de cítricos activa y de los ejemplos de polímeros de acuerdo con la invención eran visiblemente inferiores al 0,25 % en peso del ejemplo comparativo. Se seleccionó el 0,25 % en peso como comparación más realista puesto que es la cantidad de fibras de cítricos necesaria para suspender encapsulados de perfume de forma estable. Para asegurarse de que el resultado no se puede atribuir a una disminución de la cantidad de fibra de cítricos activados en el líquido, comparamos un líquido estructurado con solo el 0,1 % en peso de fibra de cítricos activada con uno estructurado con el mismo nivel de fibra de cítricos y que además tiene el 0,4 % en peso de la arcilla en la composición. Al 0,1 % en peso, la composición de fibra de cítricos activada no es estable y sirve únicamente para este trabajo de comparación de los residuos. De nuevo, la
15 composición que contiene la arcilla proporcionó visiblemente menos residuos de drenaje.

20 Se preparó un segundo grupo de composiciones líquidas de lavandería basadas en los ingredientes de la Tabla 3 y de nuevo la combinación de arcilla y fibra de cítricos activada produjo visiblemente menos residuos de drenaje sobre la pared en un intervalo de niveles de arcilla del 0,1 al 0,4 % en peso y con diferentes niveles de pulpa de cítrico activada. Los líquidos se suspendieron en los encapsulados de perfume y se almacenaron de forma estable a temperaturas de entre 5 y 50 °C durante al menos 12 semanas.

Tabla 3

Ingrediente	% en peso
Agua	41,41
ACF	0,10
Arcilla – Laponite EL	0,20
Agente fluorescente y colorante	0,10
MPG	11,00
Glicerol	5,00
NI	4,58
MEA	7,60
Ácido LAS	8,75
TEA	2,50
Ácido cítrico	2,50
Prifac 5908	3,00
Dequest 2010	1,50
SLES	6,82
Sulfito de sodio	0,25
EPEI	3,00

(Continuación)

Ingrediente	% en peso
Encapsulados de perfume	0,30
Perfume	1,39
TOTAL	100,00

Los sistemas co-estructurantes mixtos de fibra de cítricos activada y arcilla ejemplificados permiten la suspensión estable de fragancia encapsulada u otros ingredientes beneficiosos.

5 Líquidos de limpieza de superficies duras

Es deseable suspender partículas abrasivas (es decir, partículas de huesos de aceituna) en tipos de líquidos detergentes de lavavajillas a mano para la eliminación de comida quemada de platos/sartenes, etc.

10 Los intentos para lograr esto mediante la utilización de fibras de cítricos al 0,35 % para obtener el poder de suspensión apropiado (límite elástico) y mantener las partículas de huesos de aceituna en su sitio pusieron de manifiesto que, aunque la suspensión fue satisfactoria, la formulación dio lugar a grandes cantidades de residuos de drenaje en las superficies interiores del paquete.

Hemos investigado un sistema co-estructurante que supone el uso de un material compuesto de arcilla Laponite EL y de fibras cítricos. La viscosidad del líquido es la viscosidad más alta asociada a los líquidos lavavajillas a mano. La formulación de lavavajillas a mano activa al 15 % utilizada se detalla en la Tabla 4.

15

Tabla 4

Ingrediente	Al 100%
Agua y conservante	77,20
SLES 10E	3,75
Ácido LAS	11,25
Sulfato de magnesio· 7H ₂ O	4,00
Glidante	0,22
Jugo de limón 6X	0,10
Huesos de aceituna	1,00
ACF	0,35
Trilon BX	0,10
Laponite EL	0,40
Perfume	0,28
Ácido cítrico	0,01
NaOH	1,56

En estos líquidos se ajustó el pH a 5-6. Los niveles de ACF y arcilla proporcionados en la Tabla 4 son ilustrativos. Se exploró una serie de niveles diferentes. Por ejemplo:

Limpiador de superficies duras 1	0,15% de ACF y 0,4% de Laponite EL
Limpiador de superficies duras 2	0,20% de ACF y 0,4% de Laponite EL
Líquido de control 1	0,35% de ACF sin arcilla
Líquido de control 2	0,20% de ACF sin arcilla

20 Se obtuvieron las curvas de caudal en los sistemas y se compararon con sistemas estructurantes solo de fibra de cítricos de diversas concentraciones. Las tensiones de fluencia citadas en estos sistemas son:

Líquido de control 1	5,1 Pa
Líquido de control 2	2,1 Pa
HSC 1	0,9 Pa
HSC 2	0,5 Pa

Se observó que la presencia de la Laponite EL proporcionó un perfil de drenaje superior en la pared del recipiente de la muestra en reposo.

25 Se introdujeron partículas de hueso de aceituna de red US 16/30 tanto a una muestra del líquido con el 0,20 % de CF y el 0,40 % de Laponite EL al igual que líquido con el 0,20 % de CF y el 0,40 % de Laponite. Ninguna de estas

muestras mostró ningún grado de movimiento de las partículas durante más de dos semanas de almacenamiento a temperatura ambiente.

- 5 Para demostrar que la mejora en el drenaje se debe a la presencia de la arcilla en lugar de la ausencia de parte de la fibra de cítricos activada se llevó a cabo un ensayo adicional para comparar una composición estructurada con el 0,2 % en peso de fibra de cítricos activada con una composición estructurada que tiene una combinación del 0,2 % en peso de fibra de cítricos activada y el 0,4 % en peso de arcilla Laponite EL (basado en la composición de la Tabla 4 y sin ningún tipo de huesos de aceituna). La composición sin arcilla no tiene una capacidad de suspensión suficientemente alta para ser útil con los huesos de aceituna. Se incluye para demostrar la reducción de residuos de drenaje en la pared cuando se añade la arcilla. La evaluación visual utilizando el protocolo de la botella Nunc
- 10 descrito anteriormente demostró que el drenaje en la pared se redujo para la composición añadida de arcilla hinchable en agua.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa de detergente líquido isotrópico estructurado exteriormente que comprende:
 - a) al menos el 10 % en peso de agua,
 - b) al menos el 3 % en peso de sistema tensioactivo mixto que comprende tensioactivo aniónico,
 - c) un estructurante externo de fibra de cítricos activada,
- 5
- caracterizada porque** el líquido además comprende al menos el 0,05 % en peso de arcilla hinchable en agua y porque la composición tiene una viscosidad de al menos 0,3 Pa·s a 20 s⁻¹ y 25 °C.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que la viscosidad del líquido a 20 s⁻¹ y 25 °C es de al menos 0,4 Pa·s.
 3. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en un recipiente transparente.
 4. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene un límite elástico de al menos 0,1 Pa y que además comprende al menos el 0,01 % en peso de partículas suspendidas que no son arcilla.
 5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4 en la que las partículas suspendidas que no son arcilla comprenden microcápsulas, preferentemente encapsulados de perfume.
- 10
6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que las partículas suspendidas que no son arcilla comprenden indicaciones visuales.
 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6 en la que las indicaciones visuales son partículas lamelares formadas a partir de láminas de película de polímero.
 8. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende al menos el 0,2 % en peso de la arcilla.
- 15
9. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que además comprende un colorante.
 10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende al menos el 0,025, preferentemente al menos el 0,1 % en peso de fibra de cítricos activada.
- 20