(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 593 728**

(51) Int. CI.:

C11D 3/386 (2006.01)
C11D 3/382 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2011 PCT/EP2011/067549**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012 WO12052306**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2011 E 11767995 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2630224**

(54) Título: **Detergente líquido acuoso estructurado externamente**

(30) Prioridad:

22.10.2010 EP 10188472

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.12.2016

(73) Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL

(72) Inventor/es:

BAKER, MICHAEL, RICHARD;
BRENNAN, LEE, JAMES;
CLARKE, JULIAN, PETER, WOODBURY;
KOWALSKI, ADAM, JAN;
PARRY, NEIL, JAMES;
ROBERTS, GERAINT, PAUL y
SERRIDGE, DAVID

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Detergente líquido acuoso estructurado externamente

Campo técnico

Esta invención se refiere a una composición líquida detergente acuosa estructurada que comprende agua, tensoactivo, estructurante externo y enzimas, el estructurante externo proporciona la modificación reológica a la composición y también puede usarse para suspender materiales sólidos en el líquido.

Antecedentes

Es deseable formular detergentes líquidos en una forma concentrada. Esto es un ahorro en envases, costos de transporte y energía de producción. En la patente WO 09/153184, se usa un detergente líquido para lavar ropa acuoso concentrado para disminuir la cantidad de químicos por cada lavado. Esto se logra, sin pérdida de detergencia, mediante la reducción de la cantidad de tensoactivo usado por cada lavado y el uso, en su lugar, de enzimas y polímeros altamente eficientes en relación a su peso para reforzar la detergencia sobre la suciedad y las manchas comunes. Las composiciones preferidas usan enzima lipasa y/o combinaciones de altos niveles de polímero de polietilenimina etoxilada y polímero liberador de suciedad de poliéster.

Se conoce el uso de estructurantes externos en detergentes líquidos acuosos para la modificación reológica y la función de suspensión. Para un líquido concentrado, el estructurante puede transmitir la idea de concentración aumentando la viscosidad a baja cizalladura y, al mismo tiempo, permitiendo que la composición fluya libremente cuando se vertida. Pueden suspenderse materiales sólidos en tales líquidos para reforzar además el mensaje de concentración, por ejemplo el líquido puede hacerse perlescente por inclusión de partículas de mica o partículas de dióxido de titanio. El estructurante externo debería ser capaz de suspender estas partículas, trabajando ya sea solo o en combinación con otro sistema modificador de la reología.

Los estructurantes externos también son útiles para líquidos limpiadores acuosos menos concentrados. En tales líquidos, se usa a menudo tensoactivo en exceso del requerido para la detergencia, para el espesamiento y la modificación reológica. Esto es indeseable desde un punto de vista medioambiental, ya que no solo se elimina más compuesto químico como desecho, sino que frecuentemente el exceso de tensoactivo causa la utilización de más agua de enjuague, lo que es un gran problema cuando el agua es un recurso escaso.

Un estructurante externo bien conocido es aceite de ricino hidrogenado (HCO), también conocido como trihidroxiestearina o cera de ricino, y se vende bajo el nombre comercial Thixcin® por Elementis. El HCO se obtiene a partir de la modificación química de un extracto de planta. Después, el HCO se convierte en un estructurante externo por cristalización en el líquido o en parte del líquido. Este procedimiento de cristalización puede imponer limitaciones a la formulación, especialmente cuando se usan altos niveles de tensoactivo. Los líquidos estructurados por HCO son ligeramente turbios, lo que es indeseable cuando los indicadores visuales se suspenden en el líquido. Los investigadores han encontrado que el HCO es propenso a una rápida descomposición en presencia de enzima lipasa. Por lo tanto, el uso deseable de esta enzima, particularmente el uso divulgado en la patente WO 09/153184, ha resultado ser incompatible con este estructurante externo típico.

El documento US2009/0217463 A1 desvela, en los Ejemplos C (A-E), composiciones detergentes líquidas estructuradas externamente que comprenden HCO y enzimas lipasas. El estructurante externo HCO perdería su capacidad de suspensión y tendría propiedades modificadoras de la reología negativamente afectadas, en unas pocas horas cuando se formulan en un detergente líquido que comprende enzima lipasa, como se describe en US 2009/0217463.

Se ha propuesto usar celulosa microfibrosa (MFC) producida por bacterias como un estructurante externo, ya sea por sí sola (documento US2007/0197779), o de mayor preferencia en combinación con HCO, como se describe en el documento WO2010/048154. En comparación con HCO, la MFC es más eficiente en relación a su peso como un estructurante externo. Más aún, no se basa en sustancias aceitosas, de manera que no debería ser atacada por enzimas lipasas.

Sin embargo, la MFC sufre de otras desventajas. La primera es que debido a sus niveles muy bajos de incorporación, puede no lograr permanecer uniformemente dispersa a través del líquido si se forman microburbujas de aire y se consiguen atrapar por la red estructurante, manteniendo a flote la MFC. Un procedimiento destinado para intentar superar este problema se desvela en el documento WO 09/135765 A (Unilever). No se usan enzimas. El formulador de detergente preferiría evitar el uso de MFC debido a estas limitaciones de procesamiento conocidas.

La solicitud de patente US2007/0197779 desvela un estructurante que consiste en la MFC producida por bacterias, combinada con niveles significativos de carboximetilcelulosa y goma xantán como auxiliares de la dispersión. Tras una dispersión con alta cizalladura en agua, la MFC forma una estructura de red 3-D que puede suspender materiales inertes tales como arena y perlas de nailon. La porción de goma xantán del dispersante no es un ingrediente deseable para muchos detergentes líquidos. Pone limitaciones a la inclusión de enzimas que pueden descomponer la goma xantán. Más aún, puede tener un efecto indeseable en combinación con polímeros

limpiadores y liberadores de suciedad. Se propone que estos polímeros sean usados a altas concentraciones en los detergentes líquidos descritos en el documento WO 09/153184. Por lo tanto, la MFC no es una buena elección para la estructuración externa de estos detergentes líquidos con altos niveles de polímeros.

El documento WO 2009/101545 describe composiciones que comprenden el estructurante MFC. Las composiciones de ejemplo contienen enzimas; una lista de enzimas adecuadas se da en la página 29. La mezcla de enzimas preferida incluye celulasa. Los investigadores han determinado que el uso de algunas celulasas con MFC reduce su poder de suspensión y afecta adversamente la modificación reológica impartida por la MFC. Los investigadores también han descubierto que MFC requiere la presencia de niveles relativamente altos de tensoactivo para proporcionar una modificación reológica eficaz. Sería deseable encontrar un estructurante externo alternativo que también funcionara con bajos niveles de tensoactivo y que fuera compatible con una amplia gama de enzimas celulasas.

En base a evidencia obtenida por SEM, MFC forma nanofibras en detergentes líquidos acuosos concentrados. Existe incertidumbre en cuanto a la comprensión científica de los impactos de tales fibras y la percepción pública asociada. Por esta razón, y debido a las otras desventajas de MFC indicadas previamente, el experto en la materia desea encontrar un mejor sustituto para el HCO vulnerable a lipasas que lo que parece ser la MFC.

Especialmente en el campo de los detergentes para el lavado de ropa, es normal proporcionar una gama de productos con una composición marco común. Algunos de esos productos comprenderán enzimas y otros pueden ser las denominadas variantes no biológicas que están libres de enzimas, para permitir su uso por consumidores que prefieren no poner su ropa sucia en contacto con formulaciones que contienen enzimas. La complejidad de la formulación aumenta considerablemente si el estructurante externo no puede usarse en una composición marco común destinada a funcionar tanto con, como sin el sistema enzimático adoptado. Por lo tanto, es altamente deseable tener una composición marco con una reología modificada por un estructurante externo que pueda usarse con lipasa y/o celulasa o sin ninguna enzima en absoluto, y en la cual el material sólido pueda suspenderse en forma confiable y estable. Por lo tanto, sería beneficioso en el campo de las composiciones detergentes acuosas estructuradas externamente, tener un nuevo estructurante externo que no adolezca de las desventajas de HCO y/o MFC.

El documento US2004/0086626 describe un procedimiento mejorado para refinar celulosa, que produce un material celulósico altamente refinado (HRC). El procedimiento comprende remojar materia prima proveniente de estructuras de pared celular principalmente del parénquima en una solución acuosa, usando temperaturas y presiones reducidas, y refinar el material con un refinador de placa. Después del secado, la fibra de HRC resultante presenta una capacidad de retención de agua de aproximadamente 25 a al menos aproximadamente de 56 g de agua/g de HRC seca, y retiene humedad bajo las condiciones que se usan normalmente para remover la humedad de los materiales. La publicación sugiere que el producto de fibras de HRC también puede proporcionar excelentes propiedades espesantes y puede usarse en una amplia variedad de materiales, incluyendo materiales comestibles. Las propiedades espesantes y de suspensión son atribuidas particularmente a fibras proporcionadas por remolacha azucarera. En varios ejemplos se usan pulpas de naranja. El principal uso contemplado para este producto es como un aditivo de alimentos. El producto HRC secado puede ser rehidratado mediante el uso de una mezcladora de alta cizalladura, para dispersar los materiales de la masa vegetal de fibras orgánicas rápidamente en la solución. Otros usos mencionados son como espesantes industriales, tales como en espesantes de pinturas, espesantes de tintes, espesantes de recubrimientos y similares.

Fibras cítricas con alta capacidad de unión al agua están disponibles, por ejemplo, como "Herbacel AQ Plus Citrus fibre" de Herba Foods.

Resumen de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición detergente líquida acuosa estructurada que comprende:

al menos 10 % en peso de agua,
al menos 0,5 % en peso de tensoactivo,
al menos 0,0001 % en peso de enzima seleccionada entre lipasa, celulasa y mezclas de las mismas,

un estructurante externo,
caracterizada porque el estructurante externo comprende al menos 0,15 % en peso, preferentemente al menos 0,2 %, de fibra cítrica que ha sido pulpeada mecánicamente e hinchada en agua.

Preferentemente , la composición comprende del 0,16 a 0,35 % en peso de fibra cítrica pulpeada.

La composición puede tener un límite elástico mayor que 0,2 Pa.

La fibra cítrica se obtiene a partir de fruta cítrica; ventajosamente, comprende la cáscara de limones y/o limas. La cáscara de fruta cítrica se pulpea sometiéndola a alta cizalladura y el material pulpeado se refiere como fibra cítrica pulpeada. Tales fibras pulpeadas son capaces de absorber y unirse a al menos 15 veces su propio peso de agua,

preferentemente al menos 20 veces e incluso hasta 30 veces.

La cantidad mínima de fibra cítrica pulpeada requerida para proporcionar una tensión crítica aceptablemente alta al líquido final es de 0,15 % en peso.

La composición comprende al menos una enzima seleccionada entre lipasa y celulasa. La cantidad preferida de cada enzima es de 0,0001 a 5 % en peso, incluso más preferentemente de 0,001 a 0,3 % en peso de enzima activa. La enzima preferida es lipasa.

El estructurante externo es una fibra cítrica pulpeada que se ha sometido a un tratamiento mecánico que comprende una etapa de mezclado de alta intensidad en agua, y cuyo material en consecuencia ha absorbido al menos 15 veces su propio peso seco de agua, preferentemente al menos 20 veces su propio peso, con el fin de hincharla. Puede obtenerse a partir de un procedimiento respetuoso con el medio ambiente a partir de una corriente de desecho del procesamiento de frutas. Esto la hace más sustentable que los estructurantes externos del arte previo. Más aún, no requiere químicos adicionales para ayudar a su dispersión y puede prepararse como una premezcla estructurada para permitir flexibilidad del procedimiento.

La fibra cítrica pulpeada es mucho más barata de producir que la celulosa bacteriana porque su procesamiento es más sencillo y puede prepararse a partir de una corriente de desecho, por ejemplo de la producción de jugo de fruta.

Las frutas cítricas se prefieren como la fuente de la fibra porque tienen una gran cantidad de cáscara que puede proporcionar material con la capacidad de absorción de agua deseada. Las frutas más preferidas son limones y limas porque el pH natural de la pulpa mecánica resultante es aproximadamente de 3,5, lo que permite el uso de sorbato de potasio a bajos niveles como un conservante eficaz para la premezcla antes de que se disperse en el líquido detergente.

En un procedimiento preferido, la fibra cítrica es pulpeada mecánicamente procesándola para preparar una premezcla, preferentemente en combinación con conservante. Esto se efectúa añadiendo fibra cítrica en polvo seca a al menos 15 veces su propio peso de agua, y dispersándola bajo muy alta cizalladura para romper aún más las fibras cítricas y comenzar el procedimiento de hidratación o hinchamiento. La fibra cítrica tratada mecánicamente se deja en contacto con el agua por un tiempo suficiente como para que se hinche por estar totalmente hidratada. Esto puede tomar varias horas. Los investigadores han encontrado que es ventajoso que la fibra cítrica pulpeada se mantenga separada del tensoactivo hasta que esté totalmente hinchada. Esto evita la posibilidad de que el tensoactivo compita con la fibra de pulpa cítrica por el agua. Algo que se vuelve más problemático a medida que la concentración total de tensoactivo aumenta. Este procedimiento de hinchamiento de la pulpa en la premezcla parece volverse especialmente ventajoso cuando el nivel de tensoactivo en la composición es de 25 % en peso o más alto. La cizalladura muy alta puede ser proporcionada por una mezcladora de alta intensidad, tal como una mezcladora Silverson, o de menor preferencia, por medio de un homogeneizador de alta presión. El homogeneizador es menos preferido porque puede sufrir problemas de obstrucción con la fibra cítrica.

La cantidad de fibra cítrica pulpeada en la premezcla preferentemente es de 1 a 5 % en peso. De mayor preferencia, de 2 a 4 % en peso. Dependiendo del equipo de procesamiento usado, puede haber un límite superior práctico de 3,3 a 3,5 % en peso, ya que es ventajoso que haya un exceso de agua con el fin de hidratar completamente la fibra cítrica pulpeada.

La fibra cítrica pulpeada tiene propiedades de vertido durante el uso que son diferentes de otros estructurantes externos usados en composiciones detergentes. Exhibe un drenaje pronunciado en las paredes de un envase, un aspecto translúcido y una textura ligeramente granulosa al verterla. Esto le da a un detergente líquido estructurado con fibra cítrica pulpeada un aspecto y una sensación diferentes para el consumidor. Tal diferencia es ideal para indicar un cambio importante en la composición detergente líquida; especialmente en una composición que requiere un nivel de uso más bajo y un cambio en el comportamiento del consumidor. A diferencia de algunos estructurantes externos, principalmente la MFC, la fibra cítrica pulpeada no afecta significativamente la espuma generada por la presencia del sistema tensoactivo. Esta es una ventaja para la flexibilidad de la formulación.

La fibra cítrica pulpeada es compleja y heterogénea; incluye materiales celulares tanto solubles como insolubles, que se demuestra para dar lugar a una red distintiva de "esponjas" de tamaño y geometría variables, en contraste con la red esencialmente fibrosa de la MFC. Posiblemente debido en parte a esta diferencia estructural, una ventaja que los inventores han encontrado para formulaciones líquidas estructuradas externamente con fibra cítrica pulpeada es su compatibilidad con enzimas. En particular, lipasa, que se encuentra que degrada rápidamente un líquido estructurado con HCO y celulasas que parecen tener algún efecto sobre MFC.

Por lo tanto, al menos una enzima seleccionada entre lipasa y celulasa es un elemento esencial de las composiciones detergentes de la invención.

La lipasa es una enzima preferida ya que se sabe que refuerza el desempeño sobre ciertos tipos de manchas y suciedad, cuando se usa en composiciones destinadas a proporcionar niveles bajos de tensoactivos en solución. Entre las lipasas adecuadas están Lipomax®, Lipex® y Lipolase®. Las enzimas lipasas preferidas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados por ingeniería genética de proteínas o

químicamente modificados. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola*, incluyendo unas que comprenden un polipéptido que tiene una secuencia de amino ácidos que tiene al menos 90 % de identidad de secuencia con la lipasa de tipo silvestre obtenida a partir de *Humicola lanuginosa*, de máxima preferencia la cepa DSM 4109. Sin embargo, cuando se usan con niveles bajos de tensoactivo en el lavado, las enzimas lipasas llamadas "de multilavado" también pueden mostrar un beneficio en un solo lavado. La cantidad de proteína enzima lipasa usada en el lavado se fija como para que sea alta dentro de lo normal (>5 mg, preferentemente más de 8 mg por lavado). Esto significa que la cantidad en la composición es más alta que la que se encuentra típicamente en detergentes líquidos. La composición preferentemente comprende de alrededor de 5 a alrededor de 20.000 UL/g de una lipasa. Una enzima lipasa particularmente preferida ha sido publicada bajo la marca comercial Lipoclean™ por Novozymes. También se prefiere Lipomax® de Genencor.

Pueden incluirse celulasas y, si están en la formulación, preferentemente deberían formularse a un pH en que su actividad sea baja. Típicamente este es un pH alcalino, aunque pueden tolerarse condiciones ligeramente ácidas de hasta pH 6,5 o incluso tan bajo como pH 6,2. Una ventaja de la fibra cítrica pulpeada por sobre la celulosa microfibrosa obtenida a partir de bacterias como estructurante externo, es que debido a su menor costo y menor eficacia como estructurante, la fibra cítrica pulpeada se incorpora a niveles mucho más altos que la MFC. Esto parece conferir la ventaja de mayor resistencia a la desestabilización del sistema estructurante debido al ataque por la celulasa. La fibra cítrica pulpeada proporciona una red estructurante externa estable en presencia de endoglucanasa, lo que permite la adición de esta celulasa a un líquido acuoso estructurado ya sea por sí sola, o de mayor preferencia, en combinación con lipasa. Tal mezcla de enzimas es deseable para composiciones que comprenden además un polímero liberador de suciedad para proporcionar un beneficio de multilavados sobre una gama de tipos de manchas y de géneros. Los detergentes líquidos concentrados para el lavado de ropa pueden contener ventajosamente esta combinación. La celulasa mejora la limpieza del algodón, la lipasa mejora la limpieza de las suciedades aceitosas en el algodón y el poliéster, y los polímeros liberadores de suciedad refuerzan aún más los beneficios de limpieza de multilavados de la composición detergente en estos géneros.

Para composiciones detergentes estructuradas usadas para limpiar superficies duras, incluyendo líquidos para lavado de vajilla a mano, la lipasa ayuda a remover manchas grasosas, especialmente si se usan bajos niveles de tensoactivo. Las celulasas ayudan a descomponer muchos otros residuos de alimentos.

El tipo de tensoactivo no es limitado. Se prefieren los detergentes sintéticos. Pueden usarse mezclas de tensoactivos aniónicos y no iónicos sintéticos, o un sistema tensoactivo totalmente aniónico o mezclas de tensoactivos aniónicos con tensoactivos no iónicos o con tensoactivos anfotéricos o zwitteriónicos. Es preferible para la composición comprender tensoactivo aniónico (no jabón). Los sistemas tensoactivos particularmente preferidos son mezclas de los tensoactivos aniónicos sulfonato de alquilbenceno lineal y lauril éter sulfato de sodio con el tensoactivo no iónico alcohol graso no iónico etoxilado. Se usan betaínas, tal como sulfobetaína, ventajosamente como cotensoactivos.

La cantidad de tensoactivo puede estar en el intervalo de 0,5 a 65 % en peso, preferentemente de 2,5 a 60 % en peso, de mayor preferencia de 25 a 50 % en peso. El experto en la materia podrá apreciar que la concentración óptima de tensoactivo dependerá en gran medida del tipo de producto y del modo de uso proyectado.

La cantidad de estructurante externo es importante. Debido a que se añade al resto de los ingredientes en mezcla con alrededor de 20 veces su peso de agua, es importante mantener la cantidad de estructurante en un mínimo. Por debajo de 0,15 % en peso, la fibra cítrica pulpeada no logra proporcionar una estructuración adecuada. El límite inferior preciso depende en algún grado del resto de la composición; el experto en la materia sabrá que el objetivo es obtener un sistema en el cual la reología exhiba un límite elástico crítico. Para asegurar una función de suspensión adecuada, se prefiere que la cantidad de fibra cítrica pulpeada sea de al menos 0,2 % en peso. El líquido estructurado tiene comportamiento pseudoplástico. La viscosidad de vertido preferida es de 20 - 100 mPa.s y el límite elástico o límite crítico es de alrededor de 0,3 Pa.

La composición puede comprender opcionalmente material sólido suspendido. El material sólido puede ser microcápsulas tales como perfumes encapsulados, o aditivos para el cuidado en forma encapsulada. Alternativa o adicionalmente, puede tomar la forma de ingredientes insolubles tales como siliconas, materiales de amonio cuaternario, polímeros insolubles, abrillantadores ópticos insolubles y otros agentes beneficiosos conocidos que se encuentran, por ejemplo, en el documento EP1328616. La cantidad de material sólido suspendido puede ser desde 0,001 hasta 10 o incluso 20 % en peso. Un material sólido particular que será suspendido es un indicador visual, por ejemplo el tipo de indicador de película plana descrito en el documento EP13119706. El indicador mismo puede contener un componente segregado de la composición. Debido a que el indicador debe ser soluble en agua, pero insoluble en la composición, convenientemente se fabrica de un alcohol polivinílico modificado que es insoluble en presencia de tensoactivo aniónico. En ese caso, la composición detergente debería comprender algo de tensoactivo aniónico, preferentemente al menos 5 % en peso de tensoactivo aniónico.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para fabricar un líquido detergente estructurado por fibra cítrica pulpeada que comprende al menos 0,15 % en peso del estructurante fibra cítrica pulpeada y al menos 0,5 % en peso de tensoactivo, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

a) seleccionar un material de fruta cítrica, preferentemente uno con bajo contenido de azúcar, que comprende ácido cítrico o citrato,
b) formar fibras cítricas a partir del material de fruta cítrica, preferentemente por extracción,
c) someter las fibras cítricas a un procesamiento mecánico que comprende la aplicación de cizalladura en presencia de al menos 15 veces la cantidad de agua en base a las fibras cítricas, siendo la cizalladura suficiente para causar la disrupción estructural y la hidratación de las fibras cítricas para formar una premezcla estructurante que comprende fibra cítrica pulpeada dispersada; y
d) dispersar adicionalmente la premezcla estructurante de fibra cítrica pulpeada en un líquido detergente desaireado para formar un líquido detergente estructurado externamente que comprende tensoactivo; y
e) añadir enzimas seleccionadas entre lipasa, celulasa y mezclas de las mismas al líquido detergente estructurado externamente.

Ventajosamente, el líquido detergente en la etapa (d) contiene un coadyuvante de detergencia de citrato. Preferentemente, comprende 1 a 20 % en peso de hidrótropos. Si el líquido es transparente y la diferenciación visual del estructurante externo fibra cítrica pulpeada se usa plenamente, deseablemente no comprende opacificante ni agente perlescente. Sin embargo, puede comprender colorante.

La dispersión no requiere de la adición de otros auxiliares de la dispersión a la premezcla formada en la etapa (c). Ventajosamente se añade un conservante a la premezcla durante o después de la etapa (c), particularmente si la premezcla se almacenará por algún tiempo antes de su adición al líquido detergente.

Otra ventaja del uso de fibra cítrica pulpeada como estructurante externo es que, a diferencia de algunos otros estructurantes externos, parece no modificar el tipo ni la cantidad de espuma formada por un detergente líquido. Esto es importante porque permite que el estructurante se añada a una composición detergente acuosa sin afectar sus propiedades durante el uso. Este es particularmente el caso de composiciones que se mezclan con un volumen comparativamente grande de agua para el uso en limpieza. En esta categoría pueden mencionarse especialmente composiciones detergentes líquidas para el lavado de ropa, tanto concentradas como diluidas, contenidas tanto en formatos de botellas como de dosis unitarias, por ejemplo saquitos y composiciones para lavado de vajilla a mano. Otras composiciones que se usan puras, incluyendo líquidos para el lavado de ropa usados para pretratamiento y composiciones limpiadoras para superficies duras del tipo que se aplica con un rociador o bomba, son estructuradas beneficiosamente con este estructurante externo ya que no produce exceso de espuma a medida que ellas se aplican y niveles muy bajos de tensoactivo pueden ser estructurados. Más aún, el estructurante es compatible con la inclusión de lipasa para la retirada de grasas, especialmente en composiciones que pueden dejarse puestas sobre superficies duras para propósitos de remoción de grasas, y otras composiciones limpiadoras para superficies duras. Las composiciones que contienen enzimas estructuradas externamente son adecuadas para el contacto con las manos después de usos en dilución, tales como lavado de vajilla a mano y lavado de ropa a mano.

Los detergentes para el lavado de ropa generalmente se clasifican como poco espumantes, usados en máquinas lavadoras automáticas, y altamente espumantes, usados en el lavado a mano y en máquinas lavadoras de carga superior. La fibra cítrica pulpeada proporciona ventajosamente la estructuración necesaria sin reforzar la espuma en las composiciones poco espumantes, y sin embargo conserva una espuma adecuada en las composiciones altamente espumantes.

Descripción detallada de la invención

Fibra cítrica pulpeada

Cuando se suministra en la forma de una premezcla, el nivel de fibra cítrica pulpeada en la premezcla preferentemente se encuentra en el intervalo 1 a 2,5 % en peso. Cuando se añade a un líquido detergente, la cantidad de fibra cítrica pulpeada preferentemente está en el intervalo de 0,15 % en peso a 0,35 % en peso.

Una clase particularmente preferida de fibra cítrica se suministra bajo el nombre "Herbacel AQ Plus citrus fibre", ex Herba Foods. Esta fibra cítrica tiene un contenido de fibra total (soluble e insoluble) de más de 80 % y un contenido de fibra soluble de más de 20 %. Se suministra como un polvo desecado fino con poco color y tiene una capacidad de unión al agua de 20 kg de agua por kg de polvo.

Debido a que la fibra cítrica pulpeada dispersada es biodegradable, es ventajoso incluir un conservante en la premezcla. En todo caso, normalmente se necesita un conservante en la composición detergente líquida.

El albedo (la parte blanca de la cáscara) de las frutas cítricas es la principal fuente de la cáscara de la fruta cítrica usada para fabricar la fibra cítrica en polvo. Tiene una "microestructura esponjosa". Las frutas cítricas (principalmente limones y limas) se someten a extracción del jugo para dejar el material de pared celular vegetal insoluble y algunas azúcares y pectina contenidas internamente. Se seca y se tamiza y después se lava para aumentar el contenido de fibra. El procedimiento de refinación puede incluir remojar las fibras en NaOH (<1 %), drenar y dejar reposar para que se ablanden, antes de aplicar cizalladura, refinar y secar. Los materiales desecados son grandes (fragmentos de células de cientos de micrones, consistentes en fibrillas unidas/enlazadas apretadamente). Después de secar y moler, se obtiene un material de fibra cítrica en polvo. El procedimiento usado deja gran parte de la pared celular natural intacta mientras que las azúcares son removidas. Los materiales de fibra

cítrica altamente hinchables resultantes se usan típicamente como aditivos de alimentos, y han sido usados en mayonesa con bajo contenido de grasa. El pH del polvo dispersado es ácido, lo que es ideal para el uso con un conservante tal como sorbato de potasio.

La microscopía muestra que el material de fibra cítrica en polvo, como se suministra, es una mezcla heterogénea de partículas con diversas formas y tamaños. La mayor parte del material consiste en terrones aglomerados de paredes celulares y desechos de paredes celulares. Sin embargo, puede identificarse un número de estructuras de tipo tubo con un diámetro abierto de alrededor de 10 micrones, que frecuentemente están ordenadas en racimos. Estos, denominados vasos del xilema, son canales de transporte de agua que están ubicados principalmente en la cáscara de las frutas cítricas. Los vasos del xilema están constituidos por pilas de células muertas, unidas entre sí para formar tubos largos de 200 a 300 micrones de longitud. El exterior de los tubos es reforzado por lignina, que frecuentemente se deposita en anillos o hélices, impidiendo el colapso de los tubos debido a las fuerzas capilares que actúan sobre las paredes de los tubos durante el transporte del agua. La fibra cítrica, como se suministra, no contiene dispersantes poliméricos o de otro tipo que comúnmente se encuentran a altos niveles en otros estructurantes externos incluyendo MFC. Por ejemplo, MFC de CP Kelco es una combinación de fibra (60 %) con otros polímeros de hinchamiento (40 %), tal como xantán, para que sea más fácil de dispersar. Para aplicaciones en que la piel se expone al líquido, por ejemplo composiciones para lavar vajilla a mano, la ausencia de estos polímeros puede evitar características sensoriales negativas tales como sensación mucosa o pegajosa. La ausencia de cualesquier polímeros adicionales o gomas asegura la reología requerida de la fibra cítrica pulpeada como un estructurante externo. También hace a este estructurante externo altamente compatible con otros polímeros o espesantes que pueden ser incluidos en la composición. Especialmente polímeros liberadores de suciedad, por ejemplo aquellos destinados a soltar la suciedad de géneros de poliéster, y polímeros limpiadores, por ejemplo polietileniminas etoxiladas, especialmente PEI 600 20 EO (EPEI): una polietilenimina con un peso molecular del esqueleto del polímero de aproximadamente 600 y un promedio de 20 moles de óxido de etileno por cada nitrógeno.

Antes de que pueda usarse como un estructurante externo, es necesario procesar el material de fibra cítrica en polvo tal como se suministra, para romper aún más los tubos para que llenen más espacio. Esto se hace dispersándolo a baja concentración en agua. Como se mencionó previamente, en esta etapa es útil añadir un conservante. Esta dispersión con alta cizalladura abre la estructura de esponja para aumentar el volumen de fase. La cizalladura no debería ser tan alta como para que lleve a desfibrilación. Si se usa un homogeneizador de alta presión, debe hacerse funcionar a entre 200 y 600 bar. Mientras más cizalladura se aplica, menos densas son las partículas resultantes. A pesar de que la morfología es alterada por la alta cizalladura, el tamaño de los aglomerados del procedimiento no parece ser alterado. A alta presión, las fibras se rompen y entonces llenan la fase acuosa. La cizalladura muy alta también forma fibrillas al soltar por fricción 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.

Una premezcla estructurante de fibra cítrica pulpeada puede prepararse alternativamente usando una mezcladora de alta cizalladura, tal como una Silverson. Un posible procedimiento hace pasar la premezcla a través de varias etapas secuenciales de mezclado con alta cizalladura, con el fin de asegurar la hidratación y dispersión completa de la fibra cítrica para formar la dispersión de fibra cítrica pulpeada.

Después, la premezcla puede simplemente añadirse a una premezcla líquida de detergente formada o parcialmente formada con el tensoactivo y otros componentes de la composición detergente líquida ya mezclados. Los ingredientes que no deberían añadirse en esta etapa son perfume, enzimas y cualquier material sólido que será suspendido por el estructurante externo. Estos materiales post-dosificados se añaden más tarde al líquido estructurado, bajo condiciones de mezclado con baja cizalladura.

Dispersada como un estructurante externo en el producto detergente líquido, la fibra cítrica pulpeada tiene una apariencia distintiva. Los grandes aglomerados producen un notorio drenaje en la pared, y la masa de líquido tiene una apariencia translúcida debido a una alta dispersión de la luz. Estos dos atributos se asemejan más a las propiedades del HCO y pueden reforzar la impresión de un líquido altamente concentrado, sin necesidad de recurrir a mica suspendida u otros indicadores visuales que añaden químicos no funcionales, generalmente insolubles y que alteran la apariencia, al detergente líquido. El uso de materiales insolubles en líquidos concentrados es altamente indeseable, ya que lleva a licores de lavado opacos y un posible depósito no deseado sobre los artículos que están siendo limpiados.

La fibra cítrica pulpeada se beneficia de un procesamiento libre de aire, ya que esto mejora la estabilidad de los líquidos resultantes, especialmente contra la separación de una capa transparente al fondo. Esto se demostrado con éxito para líquidos de una dosis de 35 ml (llamados 3x) y de 20 ml (llamados 5x) para máquinas lavadoras de tamaño europeo (típicamente con una capacidad de 7 a 10 litros). La celulosa microfibrosa (MFC) ha probado ser extremadamente difícil de procesar de una manera que impida la separación de una capa transparente al fondo para los líquidos de 20 ml de dosis.

Con el fin de obtener un estructurante externo satisfactorio, es necesario procesar la fibra cítrica a una premezcla, y también es importante aplicarle más cizalladura que la que se necesitaría para conseguir dispersarla. La energía adicional es ventajosa para la disrupción de las fibras y puede ayudar con la hidratación. El estructurante se dispersa típicamente a muy alta cizalladura para romper las fibras insolubles y para aumentar el volumen de fase del sistema

estructurante, maximizando la ruptura y el contacto con material estructurante anhidro. La premezcla puede dejarse hidratando adicionalmente (envejeciendo) después del mezclado con alta cizalladura.

La concentración de fibra cítrica pulpeada en la premezcla depende de la capacidad del equipo para manejar la viscosidad más alta debida a concentraciones más altas. Preferentemente, el mínimo será de al menos 1 % en peso por razones prácticas.

El procedimiento da un producto detergente estable con suficiente tensión crítica, 0,3 Pa, como para suspender material sólido y suspenderse a sí mismo dando una mínima separación de una capa transparente en la parte superior.

Tensoactivo

En principio, el estructurante fibra cítrica pulpeada estructurará cualquier tipo de líquido detergente que contenga tensoactivo. Sin embargo, para propósitos de limpieza, los tensoactivos preferidos asisten a retirar la suciedad de los materiales textiles o de superficies duras, y ayudan a mantener la suciedad removida en solución o suspensión en agua. Por lo tanto, los tensoactivos aniónicos y/o no iónicos son preferidos, de mayor preferencia proporcionados en una mezcla tolerante al calcio.

El sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS) usado por sí solo es generalmente intolerante al calcio. Cuando se requiere, con el fin de asegurar la tolerancia al calcio, los sistemas tensoactivos generalmente deberían evitarse que tengan niveles de LAS de aproximadamente 90 % en peso. Pueden prepararse sistemas libres de tensoactivo no iónico con 95 % en peso de LAS si algo de tensoactivo zwitteriónico, tal como sulfobetaína, está presente. Generalmente, se prefiere usar menos de 90 % en peso de LAS y al menos 10 % en peso de tensoactivo no iónico. Sin embargo, una ventaja del uso de fibra cítrica pulpeada por sobre HCO, es que no es necesario tener altos niveles de tensoactivo no iónico en la composición. El HCO frecuentemente se añade a la mezcla desde una solución en tensoactivo no iónico, y por lo tanto, esto es limitante para la composición. Es deseable incluir solo bajos niveles de tensoactivo no iónico, o incluso eliminar este componente de las composiciones detergentes destinadas a aplicaciones altamente espumantes. Así, estas composiciones estructuradas con fibra cítrica pulpeada ventajosamente comprenden como máximo 2 % en peso, preferentemente como máximo 1 % en peso, y de máxima preferencia cero, tensoactivo no iónico.

Los alquil éter sulfatos preferidos son alquilo C8-C15 y tienen 1-10 moles de etoxilación. Los alquilsulfatos preferidos son sulfonatos de alquilbenceno, particularmente sulfonatos de alquilbenceno lineales que tienen una longitud de cadena alquílica de C8-C15. El contraión para los tensoactivos aniónicos generalmente es un metal alcalino, típicamente sodio, a pesar de que pueden usarse otros contraiones tales como MEA, TEA o amonio. Materiales tensoactivos aniónicos adecuados están disponibles como la gama "Genapol"™ de Clariant.

Los tensoactivos no iónicos incluyen alcoholes primarios y secundarios etoxilados, especialmente alcoholes alifáticos C8-C20 etoxilados con un promedio de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente los alcoholes alifáticos C10-C15 primarios y secundarios etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensoactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglicósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Pueden usarse mezclas de tensoactivos no iónicos. Cuando se incluyen en ella, la composición contiene de 0,2 % en peso a 40 % en peso, preferentemente 1 % en peso a 20 % en peso, de mayor preferencia 5 a 15 % en peso de un tensoactivo no iónico, tal como alcohol etoxilado, nonilfenol etoxilado, alquilpoliglicósido, óxido de alquildimetilamina, monoetanolamida de ácido graso etoxilado, monoetanolamida de ácido graso, polihidroxialquilamida de ácido graso, o N-acil N-alquil derivados de glucosamina ("glucamidas").

Los tensoactivos no iónicos preferidos que pueden usarse incluyen los alcoholes primarios y secundarios etoxilados, especialmente los alcoholes alifáticos C8-C20 etoxilados con un promedio de 1 a 35 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente, los alcoholes alifáticos C10-C15 primarios y secundarios etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

La prueba de tolerancia al calcio usada en el presente documento es la que se define en el documento EP1771543. Se prepara una mezcla de tensoactivos a una concentración de 0,7 g/l en agua que contiene suficientes iones calcio como para dar una Dureza Francesa de 40 grados. Otros electrolitos tales como cloruro de sodio, sulfato de sodio, hidróxido de sodio se añaden como sea necesario para ajustar la fuerza iónica a 0,5 M y el pH a 10. La absorción de luz de longitud de onda 540 nm a través de 4 mm de muestra se mide 15 minutos después de la preparación de las muestras. Se efectúan diez mediciones y se calcula un valor promedio. Las muestras que dan un valor de absorción de menos de 0,08 se consideran tolerantes al calcio.

Agua

Las composiciones son acuosas, o sea que el agua forma la mayor parte del sistema solvente. Pueden usarse hidrótropos tales como propilenglicol y glicerol/glicerina, pero estarán presentes en una cantidad menor que el agua. El nivel mínimo de agua para un líquido acuoso es de 10 % en peso. Para incorporar 0,15 % de fibra cítrica pulpeada con una capacidad de absorción de agua de 20 veces su propio peso, es normal añadir un mínimo de 3 %

en peso de agua con la fibra cítrica pulpeada (desde la premezcla). Para el nivel preferido de alrededor de 0,25 % en peso de fibra cítrica pulpeada, la cantidad de agua añadida desde una premezcla de 2,5 % en peso es de 9,75 %. Se necesita agua adicional en la composición para mantener el tensoactivo, cualesquier polímeros, los coadyuvantes de detergencia solubles, las enzimas, etc. en solución. La cantidad de agua declarada incluye tanto el agua libre como cualquier agua unida.

Material sólido suspendido opcional

El material suspendido puede ser de cualquier tipo. Esto incluye perfumes encapsulados, productos para el cuidado encapsulados y/o indicadores visuales u opacificante sólido suspendido tal como mica u otros materiales perlescentes suspendidos y mezclas de estos materiales. Mientras más cercana sea la densidad del material a la del líquido y mientras más espeso sea el líquido antes de la adición del estructurante externo, más alta será la cantidad de material que puede ser suspendida. Típicamente, hasta un 5 % en peso de material sólido insoluble puede ser suspendido en forma estable usando el sistema estructurante externo de fibra cítrica pulpeada, sin embargo cantidades de hasta un 20 % en peso son posibles.

Espesantes

Pueden añadirse sistemas espesantes poliméricos al líquido para aumentar la viscosidad y modificar aún más la reología. La fibra cítrica pulpeada es especialmente compatible con estos sistemas espesantes y es compatible con otros estructurantes externos.

Enzimas

Además de la enzima esencial, una o más de otras enzimas pueden presentarse en una composición de la invención y cuando se practica un procedimiento de la invención. Las enzimas esenciales son lipasa y/o celulasa, de máxima preferencia lipasa. Pueden seleccionarse enzimas adicionales entre las enzimas que se sabe que son compatibles con composiciones que contienen tensoactivo, en particular proteasas, mananasas y amilasas.

Lipasa:

Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados por ingeniería genética de proteínas o químicamente modificados. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo *Thermomyces*), por ejemplo de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) como se describe en los documentos EP 258 068 y EP 305 216, o de *H. insolens* como se describe en el documento WO 96/13580, una lipasa de *Pseudomonas*, por ejemplo de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (documento EP 218 272), *P. cepacia* (documento EP 331 376), *P. stutzeri* (documento GB 1.372.034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* sp. cepa SD 705 (documentos WO 95/06720 y WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (documento WO 96/12012), una lipasa de *Bacillus*, por ejemplo de *B. subtilis* (Dartois y col. (1993), Biochemica et Biophysica Acta, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (documento JP 64/744992) o *B. pumilus* (documento WO 91/16422). Las preferidas tienen un alto grado de homología con la lipasa de tipo silvestre obtenida a partir de *Humicola lanuginosa*.

Otros ejemplos son variantes de lipasas tales como las descritas en los documentos WO 92/05249 y WO 94/01541, los documentos EP 407 225 y EP 260 105, y los documentos WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 y WO 97/07202.

Las enzimas lipasas disponibles en el comercio preferidas incluyen Lipolase™ y Lipolase Ultra™, Lipex™ y Lipoclean™ (Novozymes A/S). También Lipomax™, una preparación de lipasa liofilizada de *Pseudomonas alcaligenes* (originalmente de Gist-Brocades, más recientemente de la división Genencor de Danisco).

Además de, o como alternativa a, lipasa, pueden presentarse o más de otras enzimas. Sin embargo, la lipasa es particularmente preferida. La lipasa se incluye preferentemente en una cantidad de 0,001 a 0,3 % en peso de enzima activa.

Ventajosamente, la presencia de niveles relativamente altos de calcio en licores de lavado poco reforzados o no reforzados tiene un efecto beneficioso sobre el número de recambio de ciertas enzimas, particularmente enzimas lipasas y preferentemente lipasas de *Humicola*.

Las lipasas preferidas incluyen lipasas para primer lavado que comprenden un polipéptido que tiene una secuencia de amino ácidos que tiene al menos 90 % de identidad de secuencia con la lipasa de tipo silvestre obtenida a partir de la cepa DSM 4109 de *Humicola lanuginosa* y, comparada con dicha lipasa de tipo silvestre, comprende una sustitución de un amino ácido eléctricamente neutro o cargado negativamente dentro de 15 A de E1 o Q249 con un amino ácido cargado positivamente; y puede comprender además:

(I) una adición de péptido en el terminal C;
(II) una adición de péptido en el terminal N;
(III) cumple con las siguientes limitaciones:

i. comprende un amino ácido cargado negativamente en la posición E210 de dicha lipasa de tipo silvestre;
ii. comprende un amino ácido cargado negativamente en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo silvestre; y
iii. comprende un amino ácido neutro o cargado negativamente en una posición correspondiente a N94 de dicha lipasa de tipo silvestre; y/o
iv. tiene una carga negativa o carga neutra en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo silvestre; y

(IV) mezcla de los mismos.

Estas están disponibles bajo la marca Lipex™ de Novozymes. Una enzima similar de Novozymes, pero que se cree que cae fuera de la definición anterior, está disponible de Novozymes bajo el nombre de Lipoclean™ y también se prefiere esta.

Celulasa:

Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados por ingeniería genética de proteínas o químicamente modificados. Las celulasas adecuadas incluyen celulasas de los géneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, por ejemplo las celulasas fúngicas producidas a partir de *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila* y *Fusarium oxysporum*, desveladas en los documentos as patentes norteamericanas US 4.435.307, US 5.648.263, US 5.691.178 y US 5.776.757 y los documentos WO 89/09259, WO 96/029397 y WO 98/012307. Las celulasas disponibles en el comercio incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.) y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

Fosfolipasa:

La fosfolipasa puede clasificarse como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Como se usa en el presente documento, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad hacia los fosfolípidos. Los fosfolípidos, tales como lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en una posición externa (sn-1) y la del medio (sn-2) y esterificado con ácido fosfórico en la tercera posición; a su vez, el ácido fosfórico puede esterificarse a un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de los fosfolípidos. Pueden distinguirse varios tipos de actividad de fosfolipasa, incluyendo fosfolipasas A_1 y A_2 que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar un lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso restante en el lisofosfolípido. La Fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacilglicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

Proteasa:

Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. El origen microbiano es preferido. Se incluyen mutantes modificados por ingeniería genética de proteínas o químicamente modificados. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metalo proteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa de tipo tripsina. Las enzimas proteasas disponibles en el comercio preferidas incluyen Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrazym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™ y Kannase™ (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OxP™, FN2™ y FN3™ (Genencor International Inc.).

Cutinasa:

La cutinasa se clasifica en EC 3.1.1.74. La cutinasa puede ser de cualquier origen. Preferentemente, las cutinasas son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, fúngico o de levadura.

Amilasa:

Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados por ingeniería genética de proteínas o químicamente modificados. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas de *Bacillus*, por ejemplo una cepa especial de *B. licheniformis* descrita con mayor detalle en el documento británica GB 1.296.839, o las cepas de *Bacillus* sp. desveladas en los documentos WO 95/026397 o WO 00/060060. Las amilasas disponibles en el mercado son Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (de Genencor International Inc.).

Peroxidasas/oxidasas:

Las peroxidasas/oxidasas adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados por ingeniería genética de proteínas o químicamente modificados. Los ejemplos de peroxidasas útiles incluyen peroxidasas de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus*, y variantes de las mismas como las descritas en el documento WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidasas disponibles en el comercio incluyen

Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

Pectato liasas:

Pectato liasas (también llamadas poligalacturonato liasas). Los ejemplos de pectato liasas incluyen pectato liasas que han sido clonadas de diferentes géneros bacterianos tales como *Erwinia*, *Pseudomonas*, *Klebsiella* y *Xanthomonas*, y también de *Bacillus subtilis* (Nasser y col. (1993) FEBS Letts. 335:319-326) y *Bacillus* sp. YA-14 (Kim y col. (1994) Biosci. Biotech. Biochem. 58:947-949). También se ha descrito la purificación de pectato liasas con actividad máxima en el intervalo de pH de 8-10 producidas por *Bacillus pumilus* (Dave and Vaughn (1971) J. Bacteriol. 108:166-174), *B. polymyxa* (Nagel and Vaughn (1961) Arch. Biochem. Biophys. 93:344-352), *B. stearothermophilus* (Karbassi and Vaughn (1980) Can. J. Microbiol. 26:377-384), *Bacillus* sp. (Hasegawa and Nagel (1966) J. Food Sci. 31:838-845) y *Bacillus* sp. RK9 (Kelly and Fogarty (1978) Can. J. Microbiol. 24:1164-1172). Puede usarse cualquiera de las anteriores, al igual que pectato liasas independientes de cationes divalentes y/o termoestables. La pectato liasa preferentemente comprende la pectato liasa divulgada en Heffron y col., (1995) Mol. Plant-Microbe Interact. 8: 331-334 y Henrissat y col., (1995) Plant Physiol. 107: 963-976. Las pectato liasas contempladas específicamente se desvelan en los documentos WO 99/27083 y WO 99/27084. Otras pectato liasas contempladas específicamente (obtenidas a partir de *Bacillus licheniformis*) se desvelan en el documento US n.º 6.284.524. Se desvelan variantes de pectato liasas contempladas específicamente en el documento WO 02/006442, especialmente las variantes desveladas en los Ejemplos dl documento WO 02/006442.

Los ejemplos de pectato liasas alcalinas disponibles en el mercado incluyen BIOPREP™ y SCOURZYME™ L de Novozymes A/S, Dinamarca.

Mananasas:

Los ejemplos de mananasas (EC 3.2.1.78) incluyen mananasas de origen bacteriano y fúngico. La mananasa puede obtenerse a partir de una cepa de hongos filamentosos del género *Aspergillu*s, preferentemente *Aspergillus niger* o *Aspergillus aculeatus* (documento WO 94/25576). El documento WO 93/24622 desvela una mananasa aislada de *Trichoderma reseei*. También se han aislado mananasas de varias bacterias, incluyendo organismos *Bacillus*. Por ejemplo, Talbot y col., Appl. Environ. Microbiol., Vol. 56, n.º 11, pp. 3505-3510 (1990) describe una beta-mananasa obtenida a partir de *Bacillus stearothermophilus*. Mendoza y col., World J. Microbiol. Biotech., Vol. 10, n.º 5, pp. 551-555 (1994) describen una beta-mananasa obtenida a partir de *Bacillus subtilis*. El documento JP-A-03047076 desvela una beta-mananasa obtenida a partir de *Bacillus* sp. El documento JP-A-63056289 describe la producción de una beta-mananasa termoestable alcalina. El documento JP-A-63036775 se refiere al microorganismo *Bacillus* FERM P-8856 que produce beta-mananasa y beta-manosidasa. El documento JP-A-08051975 desvela beta-mananasas alcalinas de *Bacillus* sp. alcalofílico AM-001. Una mananasa purificada de *Bacillus amyloliquefaciens* se desvela en el documento WO 97/11164. El documento WO 91/18974 describe una hemicelulasa tal como una glucanasa, xilanasa o mananasa activa. Se contemplan las mananasas alcalinas de las familias 5 y 26 obtenidas a partir de *Bacillus agaradhaerens*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus halodurans*, *Bacillus clausii*, *Bacillus* sp. y *Humicola insolens*, desveladas en el documento WO 99/64619. Se contemplan especialmente las mananasas de *Bacillus* sp. usadas en los Ejemplos del documento WO 99/64619.

Los ejemplos de mananasas disponibles en el mercado comercio incluyen Mannaway™ disponible de Novozymes A/S Dinamarca.

Cualquier enzima presente en la composición puede estabilizarse usando agentes estabilizadores convencionales, por ejemplo un poliol tal como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico o un derivado de ácido bórico, por ejemplo un éster borato aromático, o un derivado del ácido fenil borónico tal como ácido 4-formilfenil borónico, y la composición puede formularse como se describe por ejemplo en los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

Polímeros

A pesar de ser opcionales, es deseable incluir polímeros solubles en las composiciones de la invención. Un polímero preferido es la polietilenimina modificada PEI 600(20EO). También pueden usarse polímeros liberadores de suciedad, especialmente polímeros liberadores de suciedad de poliéster. La cantidad de los polímeros, cuando se usan, preferentemente es más de 2 % en peso, de mayor preferencia más de 5 % en peso, incluso más de 10 % en peso. Polímeros anti-redeposición tal como carboximetilcelulosa sódica pueden usarse adicionalmente.

Secuestrantes

A pesar de ser opcionales, es deseable incluir secuestrantes solubles en agua en las composiciones de la invención. Los secuestrantes fosfonatos son preferidos. Cuando se incluyen, se usan ventajosamente a niveles de 0,3 a 3 % en peso.

Coadyuvantes de detergencia

Los coadyuvantes de detergencia solubles en agua pueden incluirse en las composiciones de la invención. La presencia de ácido cítrico residual en la fibra cítrica proporciona una alta compatibilidad con coadyuvantes de detergencia a base de ácido cítrico o citrato.

Hidrótropos/agentes neutralizantes

Como se mencionó más arriba las composiciones son acuosas, pero la necesidad de mantener en solución altos niveles de tensoactivos y otros ingredientes solubles en agua, puede requerir la presencia de solventes adicionales o hidrótropos. Los hidrótropos preferidos son propilenglicol, glicerol, glicerina y mezclas de los mismos. Los hidrótropos, cuando se usan, preferentemente están presentes a niveles de 1 a 20 % en peso.

Ajuste del pH

La composición puede comprender además MEA y/o TEA y/o hidróxido de sodio para alcalinidad. Como se ha mencionado anteriormente, puede comprender ácido cítrico. Los niveles de ácido cítrico preferentemente están en el intervalo de 0,5 a 5 % en peso.

Abrillantadores ópticos

Pueden incluirse agentes blanqueadores de géneros solubles. El uso del estructurante externo también hace posible usar un abrillantador óptico (OBA) insoluble, pero esto no se preferido si se desea que el líquido sea transparente (esto es, que sea posible ver a través del mismo).

Conservante

Proxel es un conservante preferido para las composiciones líquidas. Sorbato de potasio también es preferido.

Ejemplos

La invención se describirá ahora adicionalmente en los siguientes ejemplos no limitantes y con referencia a los dibujos. Brevemente, los dibujos son:

La Figura 1 es un gráfico que muestra la reología para CF (fibra cítrica) pulpeada a diversos niveles de inclusión;
La Figura 2 es un gráfico que muestra la reología para CF pulpeada y HCO con Lipex (24 horas);
La Figura 3 es un gráfico que muestra la reología para CF pulpeada con celulasas;
La Figura 4 es un gráfico que muestra la reología para MFC con celulasa; y
La Figura 5 es un gráfico que muestra la reología para líquidos estructurados con CF pulpeada con polímeros o secuestrante.

Nota. En las figuras, CPF se usa para indicar fibra cítrica pulpeada (PCF).

En todos los ejemplos siguientes, se usan las siguientes abreviaturas:

CF	es fibra cítrica Herbacel AQ Plus, un material de cáscara de fruta cítrica en polvo ex Herba foods.
MFC	es celulosa microfibrosa ex CP Kelco.
HCO	es aceite de ricino hidrogenado Thixin R ex Elementis.
LAS	es tensoactivo aniónico alquilbenceno sulfonato lineal de sodio.
ácido LAS	es la forma ácida de LAS.
SLES	es lauril éter sulfato de sodio con un promedio de 3EO.
SLES(1 EO)	es lauril (C12-14) éter sulfato de sodio con un promedio de 1 EO.
LES Nat	es lauril éter sulfato de sodio (SLES 2EO, alcohol natural).
PAS	es alcohol (alquil) sulfato primario de sodio (C12-14).
NI	es tensoactivo no iónico alcohol etoxilado.
NI 7EO	es alcohol etoxilado con 7EO (Neodol 25-7 ex Shell Chemicals).
91-8	es alcohol no iónico Neodol C9-C11 con un promedio de 8 moles de etoxilación ex Shell Chemicals.
Empigen® BB	es una alquil betaína ex Huntsman.
CAPB	es cocamidopropilbetaína.
Prifac® 5908	es ácido graso láurico saturado ex Croda.
Prifac® 7907	es ácido graso de coco producto de una destilación primaria ex Croda.
MPG	es monopropilenglicol.
PPG	es propilenglicol (hidrótropo).
TEA	es trietanolamina.
MEA	es monoetanolamina.
NaOH	es hidróxido de sodio al 47 %.
Dequest® 2066	es ácido dietilentriamino pentametilenfosfónico (o DTPMP) heptasódico.

Dequest® 2010	es HEDP (ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico).
Lipex®	es Lipex 100L ex Novozymes.
Carezyme®	es una celulasa ex Novozymes.
Endolase®	es una endocelulasa promovida por sus beneficios blanqueadores ex Novozymes.
Stainzyme 12L	es una amilasa formulada para líquidos ex Novozymes.
Mannaway	es una mananasa ex Novozymes.
EPEI	es polímero limpiador polietilenimina etoxilada PEI 600 20EO ex BASF.
SRP	es polímero liberador de suciedad de poliéster Texcare SRN170 ex Clariant.
Acusol® 190	es dispersante de calcio polimérico de policarboxilato soluble en agua ex Dow.
Dowanol DPnB	es dipropilenglicol n-butil éter ex Dow.

Ejemplo comparativo A

La fibra cítrica en polvo se añadió directamente al líquido detergente preparado, y se hizo un intento por dispersarla usando una mezcladora de alta cizalladura Silverson. No se formó estructura. Las partículas del material en polvo añadido no se hincharon y simplemente se hundieron al fondo del líquido cuando se retiró la cizalla.

Ejemplo 1

Se prepararon premezclas de 1 a 2,5 % en peso de fibra cítrica pulpeada en agua, usando mezclado de alta intensidad. Los investigadores usaron una mezcladora Silverson localizada en un circuito de reciclaje alrededor de un recipiente para producción por lotes. Las premezclas formadas fueron todas homogéneas.

Ejemplo 2

Como una alternativa al Ejemplo 1, los investigadores usaron un homogeneizador de alta presión para suministrar la cizalladura. Al igual que en el Ejemplo 1, se obtuvo una premezcla estructurada bien dispersada y homogénea. La concentración máxima de la premezcla está limitada por la viscosidad máxima que el equipo es capaz de manejar.

Ejemplo 3

La premezcla de fibra cítrica pulpeada preparada en el Ejemplo 1 o el Ejemplo 2 (se usó 1 o 2 % en peso) se añadió a un líquido detergente que comprendía 40 % en peso de detergente activo (LAS, SLES, NI 1:1:2) y 15 % en peso del hidrótropo propilenglicol, siendo el resto agua. Se usaron dos órdenes de adición con éxito:

(3a) Agua libre, premezcla de fibra cítrica pulpeada y después un concentrado de tensoactivo premezclado (~ 60 % de AD), o
(3b) Agua libre, concentrado de tensoactivo y después premezcla de fibra cítrica pulpeada.

Para ambos procedimientos, fue necesario usar una etapa de mezclado de alta intensidad (los investigadores usaron una mezcladora Silverson L4R) para la combinación de los tres líquidos. Se ha demostrado estructuración exitosa con tan poco como 0,15 % de fibra cítrica pulpeada en el detergente líquido final. Los investigadores han encontrado que evitar la aireación durante el procesamiento es ventajoso. Si se incorpora demasiado aire (especialmente con muy bajos niveles del estructurante), se ha demostrado que la estructura se desestabiliza por pequeñas burbujas de aire que llevan a la separación de una capa transparente al fondo.

Ejemplo 4

Parte A: Premezcla estructurante

Se preparó una premezcla estructurante usando 2 % de fibra cítrica en polvo Herbacel Plus AQ (tipo N), 97,9 % de agua de la llave y 0,1 % del conservante sorbato de potasio. La premezcla se preparó usando un homogeneizador de alta presión Gaulin a escala de planta piloto, que operaba a 350 bar. La premezcla de fibra cítrica pulpeada (PCF) resultante fue fácilmente manejable y bombeable.

Parte B: Líquido detergente base concentrado

En un recipiente separado de la premezcla estructurante A, un líquido detergente base concentrado B con la composición mostrada en la Tabla 1 (excepto por el 2 % en peso de premezcla de PCF y el perfume), fue preparado usando un recipiente de planta piloto de 50 litros de capacidad equipado con un elemento mezclador con la geometría del "Flexible Agitator System (FAS)". 12,5 % del agua había sido removida de la formulación para permitir la post-dosificación del 2 % de premezcla de PCF: Parte A. La mezcla concentrada se dejó desairear por más de 1 hora.

Tabla 1: Composición del líquido estructurado del Ejemplo 4

Material	Actividad	% en peso
Agua	100	9,67

Glicerol	100	5,12

(continuación)

Material	**Actividad**	**% en peso**
PPG	100	9,21
NaOH	47	5,87
TEA	100	3,32
NI 7EO	100	20,59
Ácido cítrico	50	2,01
Ácido LAS	97,1	13,71
Prifac 5908	100	4,89
SLES	70	9,79
Dequest 2066	32	1,60
PCF	2	12,80
Perfume	100	1,42
TOTAL		100,00

Combinación de la premezcla estructurante A con el líquido detergente base concentrado B

La mezcla detergente base concentrada B se hizo circular a través de un molino de alta cizalladura Silverson 150/250 por medio de un circuito de reciclaje, para asegurar que todas las cañerías estuvieran totalmente cebadas y purgadas de aire. Caudal 1450 l/h (tiempo de permanencia de una sola pasada en el molino 0,1 segundos). El molino Silverson se hizo funcionar a 6250 rpm (9063 w/kg) para simular condiciones de operación a gran escala. Enseguida, la premezcla estructurante A fue introducida en el circuito de recirculación principal cerca de la boca de entrada de la mezcladora de alta cizalladura, para minimizar la interacción entre las corrientes antes de la dispersión íntima. Enseguida se añadió el perfume usando mezclado con baja cizalladura.

Después se tomaron muestras del líquido estructurado con fibra cítrica pulpeada y se midió su reología. Nuevamente, después de 1 semana de almacenamiento a temperatura ambiente, se midió la reología y las muestras fueron evaluadas visualmente para ver si había separación de una capa transparente superior o separación de una capa transparente al fondo.

Se logró y se mantuvo la reología requerida para el espesamiento y la función de suspensión, y no se observó separación.

Ejemplo 5 - Variación en la cantidad de estructurante

Se repitió el Ejemplo 4 pero se varió la cantidad de PCF en la premezcla A, de manera que cuando se añadió a la mezcla detergente base concentrada B, el nivel final de PCF en el líquido detergente fue de solo 0,12 %. La reología de este líquido no era suficiente para la función de suspensión. Véase la Figura 1, que muestra que con 0,12 % de PCF hubo insuficiente estabilidad de la formulación y acumulación de viscosidad (bajo límite elástico).
Se piensa que esto se debió a que había presente una cantidad insuficiente de PCF como para establecer una red estable con la cual proporcionar la función de suspensión. Después, se repitió el procedimiento para formar un líquido con 0,16 % en peso del estructurante externo PCF. Después del almacenamiento por una semana, este líquido mostraba signos de separación de una capa transparente superior. Esto estaba al borde de lo aceptable. Es posible que un procedimiento diferente o una composición diferente para el líquido detergente en la Parte B, pudieran haber generado estructura incluso a este bajo nivel, pero este debe considerarse como un nivel menos preferido para la inclusión del estructurante e indica un extremo inferior del intervalo de 0,15 %. Finalmente, el nivel del estructurante PCF fue aumentado a 0,32 %. Los investigadores han encontrado que la combinación del nivel y la obtención de un límite elástico (mediante las condiciones de procesamiento y los otros ingredientes presentes) es significativa para una estructuración eficaz.

Podría añadirse lipasa a los líquidos del Ejemplo 4 y el Ejemplo 5 estructurados con PCF, sin pérdida de estructura.

Ejemplo 6 y Ejemplo comparativo B - Resistencia a la lipasa del estructurante

La composición base del líquido usado para el Ejemplo 6 y el Ejemplo comparativo B se da en la Tabla 2.

Tabla 2 - Composición del líquido del Ejemplo 6 y del Ejemplo comparativo B

Material	**Actividad**	**% en peso**
Glicerina	100	5,00
MPG	100	18,00
NI 7EO	100	12,7
Ácido LAS	97,1	8,5
Prifac 5908	100	3,0
SLES	70	4,2
Perfume	100	2,4
PCF*	2	0,25
NaOH	47	Hasta pH 7
Agua	100	Hasta 97 %
TOTAL		97,00
* El Ejemplo comparativo B, que representa el arte previo, fue estructurado con 0,25 % en peso de HCO, cristalizado de un fundido caliente, en lugar de la PCF en la Tabla 2.		

El "hueco" de 3 % fue llenado ya sea con Lipex® 100L o 30 partes de sorbitol/64partes de agua desmineralizada, o sea, el solvente/estabilizador para las muestras comerciales de Lipex.

La reología se midió a 25ºC usando un reómetro Anton Paar ASC.

La Figura 2 muestra los datos de reología después de 24 horas. El Ejemplo comparativo B muestra que cuando se usa Lipex en un líquido estructurado con HCO, hay una pérdida completa de la estructuración dentro de 24 horas a temperatura ambiente. En contraste, Lipex no tiene ningún efecto sobre el líquido estructurado con PCF, que en lo demás es idéntico, como en el Ejemplo 6.

Ejemplo 7 y Ejemplo comparativo C - Resistencia a la celulasa del estructurante

La celulasa no se probó con HCO, ya que no se esperaba que la celulasa tuviera algún efecto sobre un material tan aceitoso. Para el Ejemplo 7, dos tipos de celulasa se añadieron a un líquido detergente estructurado con 0,25 % de PCF, como se describió en el Ejemplo 4.

La Figura 3 muestra el efecto de la adición de cada tipo de celulasa al 1 %. Puede verse que tanto para Carezyme como para Endolase, no hay un efecto significativo sobre la reología después de 2 semanas de almacenamiento a 37ºC. La Figura 4 muestra el resultado correspondiente para el Ejemplo comparativo C, que es un líquido detergente estructurado dispersando una premezcla de 0,1 % en peso de MFC, usando un procedimiento análogo al Ejemplo 4 anterior. Puede verse que para la adición de celulasa (Carezyme al 1 %) a 37ºC, hay una caída inicial de la viscosidad de la meseta, que puede causarse porque la celulasa ataca a parte del estructurante, pero no lo hace fracasar tan catastróficamente como el HCO formulado con lipasa. Está claro que esto provoca una reducción en el intervalo entre la viscosidad en reposo (sin cizalladura) y la viscosidad de vertido (alta cizalladura); este intervalo ya es más bajo que el obtenido con el Ejemplo 6 estructurado con PCF.

Ejemplos 8 a 26 - Otros ejemplos de líquidos detergentes estructurados con PCF

La Tabla 3 muestra una gama de líquidos detergentes para el lavado de ropa de alto poder que pueden estructurarse con fibra cítrica pulpeada. Los Ejemplos 8, 9, 10 y 11 son líquidos para el lavado de ropa de los denominados concentrados 3 veces, adecuados para el uso a una dosis de aproximadamente 35 ml en una máquina lavadora automática de carga frontal europea estándar. Los Ejemplos 12, 13 y 14 son composiciones adecuadas para el uso a una dosis de 20 ml en el mismo tipo de máquina.

Tabla 3

Formulación	**Ejemplo 8**	**Ejemplo 9**	**Ejemplo 10**	**Ejemplo 11**	**Ejemplo 12**	**Ejemplo 13**	**Ejemplo 14**
Material	% como 100 %	% como 100 %	% como 100 %	% como 100 %	% como 100 %	% como 100 %	% como 100 %
Ácido LAS	16,00	4,85	13,40	8,75	8,49	8,49	8,49
SLES	6,00	2,42	6,70	6,82	4,24	4,24	4,24
NI 7EO	2,00	7,28	20,12	4,58	12,74	12,74	12,74
Prifac 5098		0,85	4,78	3,00	1,50	1,50	3,03
Empigen BB		0,86			1,50	1,50	1,50
EPEI		3,10		3,00	5,50	5,50	5,50
SRP		2,10			3,75	3,75	
NaOH	1,61	0,07	2,70		0,07	0,07	
MEA				7,00			
TEA	2,75	2,00	3,23	2,50	3,50	3,50	11,00
Solución de ácido cítrico			0,98	3,90			1,71
MPG		15,00	9,00	11,00	20,00	20,00	20,00
Glicerol			5,00	5,00			
DTPMP heptasódico			0,50				0,88
Dequest 2010				1,50		2,62	
Opacificante			0,10				
Agente fluorescente	0,20		0,10	0,10	0,10	0,10	0,18
Proteasa			1,00	1,00	1,75	1,75	2,36
Stainzyme 12L			0,40	0,400	0,700	0,700	0,945
Carezyme 1000L							0,95
Lipex o Lipoclean 100L	2,00	2,00	2,00	2,00	3,00	3,00	3,00
Mannaway			0,40	0,40	0,70	0,70	0,35
PCF	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Conservante	0,02	0,16	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Perfume		1,39	1,39	1,39	2,43	2,43	2,43
Agua e impurezas	69,17	57,67	27,94	37,4	29,77	27,15	20,435
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100

La Tabla 4 muestra la reología obtenida por variantes de los Ejemplos 12 y 14. Los Ejemplos de composición 15 a 18 se probaron como se ha descrito anteriormente para obtener los perfiles de reología mostrados en la Figura 5; sin

haber añadido todavía la enzima. En base a los hallazgos para la falta de efecto de la lipasa sobre composiciones similares, la adición de la lipasa no afectaría la reología. Pueden añadirse lipasa y celulasa sin afectar la estabilidad del perfil reológico a través del tiempo. Estos ejemplos muestran que la reología se obtiene provechosamente con la inclusión de diversos niveles de polímeros limpiadores y liberadores de suciedad, y también la adición de altos niveles de polímero y la adición de niveles relativamente altos de secuestrante. Todos estos ingredientes podrían haber tenido un efecto perjudicial sobre la reología.

Tabla 4

	Ejemplo 15	**Ejemplo 16**	**Ejemplo 17**	**Ejemplo 18**
Glicerina	4,27	4,27	4,10	4,98
MPG	15,38	15,38	14,76	17,94
NI 7EO	10,85	10,85	10,41	12,66
ácido LAS	7,26	7,26	6,97	8,47
Prifac 5908	2,56	2,56	2,46	2,99
SLES	3,59	3,59	3,44	4,19
PCF	0,21	0,21	0,20	0,25
EPEI	0	5,5	5,5	0
Empigen BB	0	1,5	1,5	0
SRP	0	3,68	3,68	0
Dequest 2010	0	0	2	2
Lipasa*	3,00	3,00	3,00	3,00
Agua	balance	balance	balance	balance
*Se dejó un hueco de 3 % en la base para dejar lugar a la enzima lipasa.				

Tabla 5 - Limpiadores domésticos

Ingredientes (% en peso)	**Ejemplo 19** Limpiador de cocina	**Ejemplo 20** Limpiador de baños
Agua	89,86	90,29
91-8	5	3,5
Acusol 190 (24,8 % de ag. activo)	0,5	0,5
Ácido cítrico pH 4	1	4
MEA	1	-
Perfume	0,3	0,29
Dowanol DPnB	1	-
Conservante	0,016	0,016
Prifac 7907	0,18	
Silicona DB310 (36,2 % de ag. activo)	0,001	-
Hidróxido de sodio	0,893	1,154
PCF	0,25	0,25

Tabla 6 - Líquidos para lavar vajilla

Ejemplo (% en peso)	**21**	**22**	**23**	**24**	**25**	**26**
LAS	10,50	11,81	19,65	11,55	0,00	2,54
SLES 1EO	3,06	3,45	0,00	2,19	8,75	0,00
LES Nat	0,00	0,00	3,50	0,00	0,00	3,24
PAS	0,44	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00
CAPB	0,00	0,00	0,00	0,70	2,89	0,96
MgSO4. 7 H2O	0,61	0,66	0,00	0,00	0,20	0,00
NaCl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,96
Urea	0,00	0,00	4,38	2,63	0,00	0,00
Etanol	10,50	11,81	19,65	11,55	0,00	2,54
PCF	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Conservante	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Cuando todavía no están presentes, todos los líquidos de los Ejemplos 19 a 26 pueden simplemente reformularse para contener Lipasa y/o celulasa a niveles de 0,0001 a 5 % en peso, preferentemente de 0,001 a 0,3 % en peso. La reología estructurante no está afectada por la inclusión de estas enzimas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente líquida acuosa estructurada que comprende:

al menos 10 % en peso de agua,
al menos 0,5 % en peso de tensoactivo,
al menos 0,0001 % en peso de enzima seleccionada entre lipasa, celulasa y mezclas de las mismas,

un estructurante externo,
caracterizada porque el estructurante externo comprende al menos 0,15 % en peso, preferentemente al menos 0,2 % en peso de la composición detergente líquida, de fibra cítrica que ha sido pulpeada mecánicamente e hinchada en agua.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende del 0,16 % al 0,35 % en peso de fibra cítrica pulpeada.

3. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, con un límite elástico mayor que 0,2 Pa.

4. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la fibra cítrica pulpeada se obtiene a partir de limones o limas.

5. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la enzima comprende lipasa, preferentemente del 0,001 % al 0,3 % en peso de enzima activa.

6. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende adicionalmente material insoluble suspendido.

7. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que comprende al menos 1,5 % en peso, preferentemente al menos 2,5 % en peso de polímeros solubles en agua.

8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que los polímeros se seleccionan entre el grupo que consiste en polietileniminas etoxiladas modificadas, polímeros de poliéster liberadores de suciedad y mezclas de los mismos.

9. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que comprende al menos 2,5 % en peso de tensoactivo aniónico.

10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9 que comprende al menos 10 % en peso de tensoactivo aniónico.

11. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que comprende al menos 3 % en peso de tensoactivo no iónico.

12. Una composición altamente espumante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende como máximo 2 % en peso de tensoactivo no iónico.

13. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que comprende al menos 25 % en peso de tensoactivo detergente total.

14. Un procedimiento de fabricación de un líquido detergente estructurado por fibra cítrica pulpeada que comprende al menos 0,15 % en peso del estructurante fibra cítrica pulpeada y al menos 0,5 % en peso de tensoactivo, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

a) seleccionar un material de fruta cítrica, preferentemente uno con bajo contenido de azúcar, que comprende ácido cítrico o citrato,
b) formar fibras cítricas a partir del material de fruta cítrica, preferentemente por extracción,
c) someter las fibras cítricas a un procesamiento mecánico que comprende la aplicación de cizalladura en presencia de al menos 15 veces la cantidad de agua en base a las fibras cítricas, siendo la cizalladura suficiente para provocar la disrupción estructural y la hidratación de las fibras cítricas para formar una premezcla estructurante que comprende fibra cítrica pulpeada dispersada; y
d) dispersar adicionalmente la premezcla estructurante de fibra cítrica pulpeada en un líquido detergente desaireado para formar un líquido detergente estructurado externamente que comprende tensoactivo; y
e) añadir enzimas seleccionadas entre lipasa, celulasa y mezclas de las mismas al líquido detergente estructurado externamente.

15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el líquido detergente en la etapa (d) contiene un coadyuvante de detergencia de citrato.

Figura 1

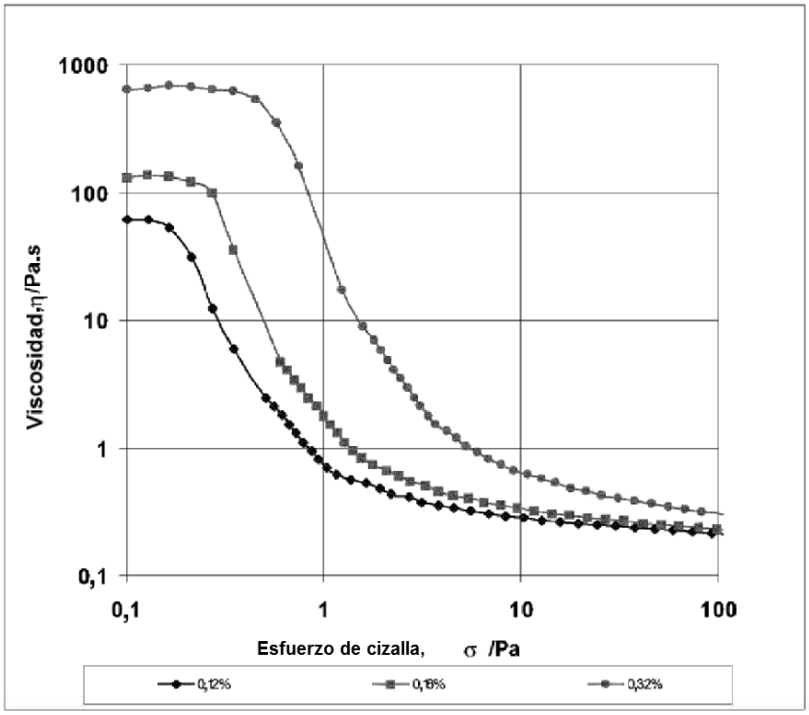


Figura 2

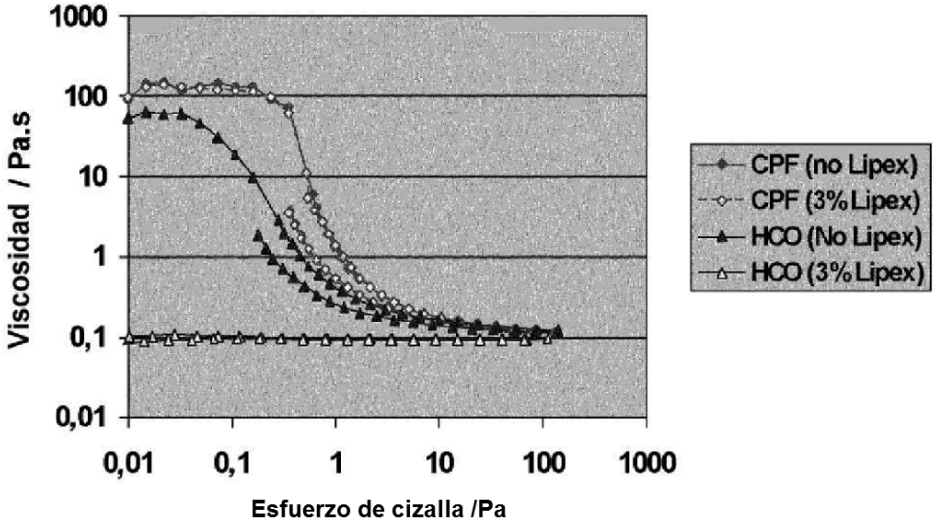


Figura 3

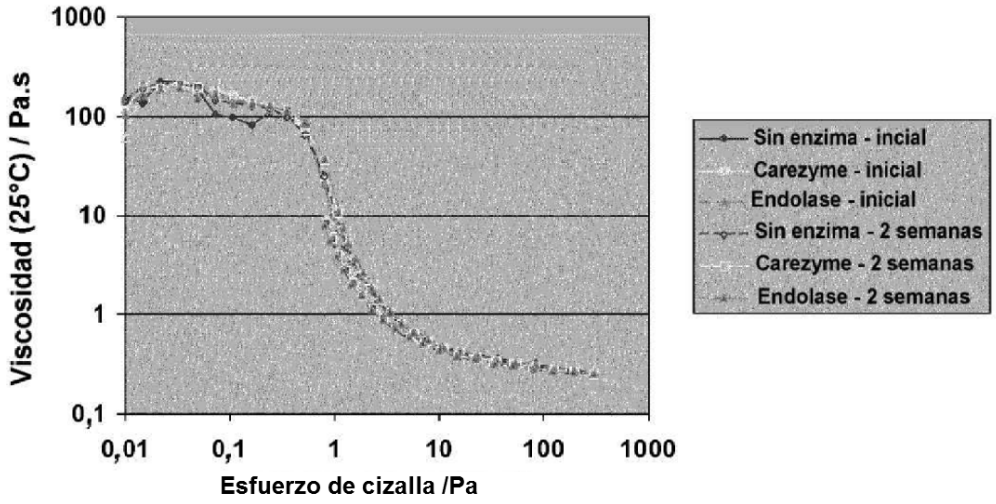


Figura 4

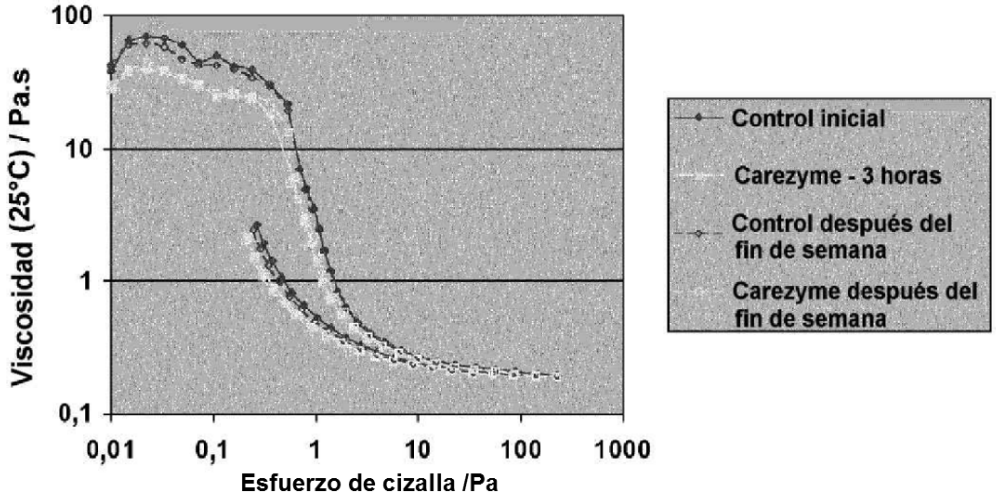
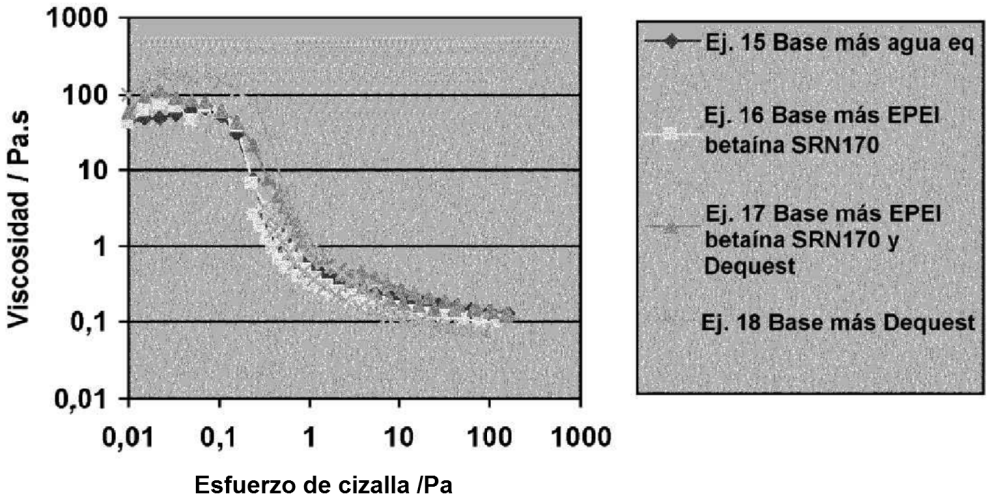


Figura 5


1000
100
10
1
0,1
0,01
Viscosidad / Pa.s
0,01
0,1
1
10
100
1000
Esfuerzo de cizalla /Pa
Ej. 15 Base más agua eq
Ej. 16 Base más EPEI betaína SRN170
Ej. 17 Base más EPEI betaína SRN170 y Dequest
Ej. 18 Base más Dequest