

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 218**

51 Int. Cl.:

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/382 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2013 PCT/EP2013/055650**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13160025**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2013 E 13713119 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2841547**

54 Título: **Detergente líquido acuoso estructurado**

30 Prioridad:

23.04.2012 EP 12165197

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

28.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRENNAN, LEE, JAMES;
KOWALSKI, ADAM, JAN;
ROBERTS, GERAINT, PAUL y
WELLS, JOHN, FRANCIS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 595 218 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

Detergente líquido acuoso estructurado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a composiciones líquidas detergentes acuosas estructuradas que comprenden agua, tensioactivo, estructurante externo y enzimas, el estructurante externo proporciona una modificación reológica a la composición y puede suspender partículas insolubles en el líquido.

Antecedentes

10 Es deseable formular detergentes líquidos en una forma concentrada. Esto proporciona ahorros en el embalaje, en los costes de transporte y en la energía de producción. En el documento WO09153184, un líquido detergente de lavado de ropa acuoso concentrado se usa para reducir la cantidad de productos químicos por cada lavado. Esto se consigue, sin pérdida de detergencia, mediante una reducción de la cantidad de tensioactivo usado por cada lavado y usando, en su lugar, enzimas y polímeros con una alta eficiencia de peso para aumentar la detergencia sobre la suciedad y las manchas de cada día. Las composiciones preferentes usan enzimas y combinaciones de los altos niveles de polímero de polietilenimina etoxilada y polímero de liberación de suciedad de poliéster. Se divulga que la celulasa y la pectato liasa son 15 enzimas adecuadas para su inclusión en estas composiciones.

20 Se conoce el uso de estructurantes externos en líquidos detergentes acuosos para la modificación reológica y la capacidad de suspensión. Para un líquido concentrado, el estructurante puede transmitir la idea de concentración mediante el aumento de la viscosidad a bajo cizallamiento mientras permite que la composición fluya libremente cuando es vertida. Pueden suspenderse partículas insolubles en dichos líquidos para reforzar adicionalmente el mensaje de concentración, por ejemplo, el líquido puede ser perlado mediante la inclusión de partículas de mica, partículas que contienen plata o partículas de dióxido de titanio. El estructurante externo debería ser capaz de suspender estas partículas, trabajando de manera independiente, o en combinación con otro sistema modificador de la reología.

25 Los estructurantes externos son también útiles para líquidos de limpieza acuosos menos concentrados. En dichos líquidos, frecuentemente se usa agente tensioactivo en una cantidad superior a la requerida para la detergencia, para el espesamiento y la modificación de la reología. Esto no es deseable desde el punto de vista medioambiental, no sólo se desperdicia más sustancias químicas, sino que frecuentemente el exceso de tensioactivo causa la utilización de más agua de aclarado, lo cual es un gran problema cuando el agua es un recurso escaso.

30 Un estructurante externo bien conocido es aceite de ricino hidrogenado (HCO), conocido también como trihidroxiestearina, o cera de ricino, y comercializado bajo el nombre comercial Thixcin® por Elementis. HCO se deriva de la modificación química de un extracto vegetal. A continuación, el HCO se convierte en un estructurante externo mediante su cristalización en el líquido, o en parte del líquido. Este proceso de cristalización puede imponer restricciones de formulación, especialmente cuando se usan niveles altos de tensioactivo. Los líquidos estructurados con HCO son ligeramente turbios, lo cual es indeseable cuando hay señales visuales suspendidas en el líquido. Debido a que el estructurante con HCO se forma por enfriamiento, su rendimiento se reduce si el líquido es sometido a temperaturas extremas, bien en la cadena de suministro o bien a manos de los consumidores. 35

40 Se ha propuesto el uso de celulosa microfibrosa (MFC) producida de manera bacteriana, como un estructurante externo, bien independientemente (documento US2007/0197779) o más preferentemente en combinación con HCO, tal como se describe en el documento WO2010/048154. En comparación con HCO, MFC es más eficiente con relación al peso como un estructurante externo. Sin embargo, MFC adolece de otras desventajas. La primera es que, debido a sus muy bajos niveles de incorporación, puede no permanecer dispersada uniformemente a lo largo del líquido si se forman micro burbujas de aire y quedan atrapadas por la red estructurante para mantener a flote la MFC. Un procedimiento diseñado para intentar superar este problema se divulga en el documento WO09135765A (Unilever). No se usan enzimas. El formulador de detergentes preferiría evitar el uso de MFC debido a estas restricciones de procesamiento conocidas.

45 La solicitud de patente de EE.UU. US2007/0197779 divulga un estructurante que consiste en MFC producida de manera bacteriana combinada con niveles significativos de carboximetilcelulosa y goma xantana como adyuvantes de dispersión. Tras una dispersión de alto cizallamiento en agua, la MFC forma una estructura de red 3-D, que puede suspender materiales inertes, tales como arena y perlas de nylon. La parte de goma xantana del dispersante no es un ingrediente deseable para muchos líquidos detergentes. Plantea restricciones para la inclusión de enzimas que pueden descomponer la goma xantana. Además, puede tener un efecto no deseado en combinación con polímeros de limpieza y de liberación de la suciedad. Se propone que dichos polímeros se usen en altas concentraciones en los líquidos detergentes descritos en el documento WO09/153184. De esta manera, la MFC no es una buena opción para la estructuración externa de dichos líquidos detergentes con niveles altos de polímeros. 50

El documento WO2009/101545 describe composiciones que comprenden estructurante MFC. Las composiciones

ejemplares contienen enzimas; una lista de enzimas adecuadas se proporciona en la página 29. La mezcla de enzimas preferente incluye celulasa. Los presentes inventores han determinado que el uso de celulasas con MFC reduce su capacidad de suspensión y afecta negativamente a la modificación reológica impartida por la MFC. También han descubierto que la MFC requiere la presencia de niveles relativamente altos de tensioactivo para proporcionar una modificación reológica eficaz. Sería deseable encontrar un estructurante externo alternativo que funcione también a niveles bajos de tensioactivos y que sea compatible con una amplia gama de enzimas celulasa.

En base a la evidencia SEM, MFC forma nanofibras en líquidos detergentes acuosos concentrados. Existen incertidumbres en la comprensión científica de los impactos de dichas fibras, y la percepción pública asociada. Por esta razón, y debido a las otras desventajas de MFC descritas anteriormente, el trabajador con conocimientos en la materia desea encontrar un sustituto de HCO que sea mejor de lo que parece ser la MFC.

Especialmente en el campo de los detergentes de lavado de ropa, es normal proporcionar una gama de productos con un chasis común. Algunos de estos productos comprenderán enzimas y otros pueden ser las denominadas variantes no-bio que están libres de enzimas para permitir su uso por consumidores que prefieren que su ropa no entre en contacto con formulaciones que contienen enzimas. Se aumenta considerablemente la complejidad de la formulación si el estructurante externo no puede ser usado en un chasis de composición común diseñado para trabajar con y sin el sistema enzimático adoptado. De esta manera, es altamente deseable disponer de un chasis con una reología modificada por un estructurante externo que pueda ser usado con lipasa y/o celulasa, en particular celulasa, o sin enzimas en absoluto y en el que el material sólido pueda ser suspendido de manera fiable y estable. De esta manera, sería beneficioso en el campo de las composiciones detergentes acuosas estructuradas externamente disponer de un nuevo estructurante externo que no adolezca de los inconvenientes de HCO y/o MFC.

El documento US2004/0086626 describe un procedimiento mejorado para el refinado de celulosa que produce un material celulósico altamente refinado (HRC). El procedimiento comprende remojar una materia prima principalmente a partir de estructuras de la pared celular 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 HRC resultante muestra una capacidad de retención de agua de aproximadamente 25 a al menos aproximadamente 56 g de agua/g de HRC seco y retiene la humedad bajo condiciones usadas normalmente para eliminar la humedad de los materiales. La publicación sugiere que el producto de fibra de HRC puede proporcionar también excelentes propiedades espesantes y puede ser usado en una amplia diversidad de materiales, incluyendo materiales comestibles. Las propiedades espesantes y de suspensión son atribuidas particularmente a las fibras proporcionadas por la remolacha azucarera. Se usan pulpas de naranja en diversos ejemplos. Se mencionan las manzanas, pero no se sugiere ninguna ventaja para las mismas. El principal uso previsto para este producto es como aditivo alimentario. El producto de HRC seco puede ser rehidratado usando un mezclador de alto cizallamiento para dispersar los materiales de masa vegetal de fibra orgánica rápidamente en solución. Otros usos mencionados son espesantes industriales, tales como en espesantes de pintura, espesantes de tintes, espesantes de revestimiento y similares.

El documento US 7981855 divulga composiciones de agentes tensioactivos líquidos, libres de enzimas, que comprenden hasta el 15% en peso de tensioactivo, incluyendo al menos el 1% de tensioactivo aniónico, hasta el 2% en peso de celulosa bacteriana (preferentemente MFC) y del 0,001 al 5% en peso de a fibras de cítricos.

Las fibras de manzana de alta capacidad de retención de agua están disponibles, por ejemplo, como "Herbacel AQ plus apple fibre", en Herba Foods.

Sumario de la invención

Según la presente invención, se proporciona una composición detergente líquida acuosa estructurada que comprende:

al menos el 10% en peso de agua,

al menos el 0,5% en peso de tensioactivo,

al menos el 0,0001% en peso de celulasa y/o pectato liasa, y

un estructurante externo, caracterizada porque el estructurante externo comprende al menos el 0,15% en peso, preferentemente al menos el 0,2% en peso, de fibra de manzana que ha sido convertida en pulpa mecánicamente e hinchada en agua hasta el punto en que puede absorber al menos 10 veces su propio peso en seco de agua.

Preferentemente, la composición comprende del 0,16 al 0,35% en peso de pulpa de fibra de manzana.

Para la capacidad de suspensión, la composición puede tener un límite de elasticidad aparente superior a 0,2 Pa.

La fibra de manzana se deriva de la manzana; una fibra de manzana preferente es HERBACEL AQ Plus que, según el proveedor, se prepara a partir de manzanas recién recogidas, a las que se les ha eliminado el jugo (y se les ha eliminado

- 5 el aceite) y secadas cuidadosamente. Los compuestos no fibrosos, tales como azúcares específicos de la planta, colorantes y componentes aromáticos se retiran cuidadosamente durante varias etapas de lavado, por lo que la estructura de la pared celular natural se mantiene prácticamente en la fibra de manzana HERBACEL AQ Plus. El material de manzana es convertido en pulpa sometándolo a alto cizallamiento y el material de pulpa se denomina pulpa de fibra de manzana (PAF). Dichas fibras en forma de pulpa son capaces de absorber y retener una alta cantidad de agua, preferentemente al menos 10 veces su propio peso de agua, más preferentemente al menos 15 veces. Es preferente un grado de fibra de manzana cuya capacidad de absorción de agua aumente adicionalmente mediante la conversión en pulpa.
- 10 La cantidad de fibra de manzana en pulpa requerida para suministrar una tensión crítica aceptablemente alta en el líquido final es al menos del 0,15% en peso, preferentemente al menos del 0,2% en peso, más preferentemente al menos del 0,25% en peso.
- Preferentemente, la composición comprende celulasa. La cantidad preferente de celulasa es del 0,0001 al 5% en peso, incluso más preferentemente del 0,001 al 0,3% en peso de enzima activa.
- 15 El estructurante externo es una fibra de manzana en pulpa que ha sido sometida a un tratamiento mecánico que comprende una etapa mezclado de alta intensidad en agua y cuyo material ha absorbido por consiguiente al menos 10 veces su propio peso en seco de agua, preferentemente al menos 15 veces su propio peso, con el fin de hincharlo. Puede derivarse mediante un procedimiento respetuoso con el medio ambiente a partir de un flujo de residuos de procesamiento de manzanas. Esto hace que sea más sostenible que muchos de los estructurantes externos de la técnica anterior. Además, no requiere productos químicos adicionales para ayudar a su dispersión y puede prepararse como una mezcla previa estructurada para permitir flexibilidad del procedimiento.
- 20 La pulpa de fibra de manzana es mucho menos cara de producir que la celulosa bacteriana debido a que su procesamiento es más simple y puede prepararse a partir de un flujo de residuos, por ejemplo, de una producción de zumo de fruta. Durante periodos de almacenamiento muy largos (6 meses), se ha encontrado que los detergentes estructurados con pulpa de fibra de manzana conservan su reología incluso mejor que los detergentes correspondientes estructurados con pulpa de fibra de cítricos.
- 25 En un procedimiento preferente, la fibra de manzana es convertida en pulpa mecánicamente procesándola para preparar una mezcla previa, preferentemente en combinación con conservante. Esto se hace añadiendo fibra de manzana en polvo, secada, a al menos 10 veces su propio peso de agua y dispersándola bajo cizallamiento muy alto para romper las fibras de manzana y para iniciar el proceso de hidratación o hinchamiento. La fibra de manzana tratada mecánicamente o la pulpa de fibra de manzana se dejan en contacto con el agua durante un tiempo suficiente para que se hinche debido a que está completamente hidratado. Este tiempo puede ser de varias horas. Los presentes inventores han encontrado que es ventajoso que la pulpa de fibra de manzana se mantenga separada del tensioactivo hasta que esté completamente hinchada. Esto evita la posibilidad de que el agente tensioactivo compita por el agua con la pulpa de fibra de manzana. Este es un problema que aumenta a medida que aumenta la concentración total de tensioactivo. Este proceso de hinchamiento de mezcla previa de pulpa parece ser especialmente ventajoso cuando el nivel de tensioactivo en la composición es del 25% en peso o superior. El cizallamiento muy elevado puede ser proporcionado por un mezclador de alta intensidad, tal como un mezclador Silverson, o por medio de un homogeneizador de alta presión.
- 30 La cantidad de pulpa de fibra de manzana en la mezcla previa es preferentemente del 1 al 5% en peso. Más preferentemente del 2 al 4% en peso. Dependiendo del equipo de procesamiento usado, puede haber un límite superior práctico del 3,3 al 3,5% en peso, ya que es ventajoso que haya un exceso de agua con el fin de hidratar completamente la pulpa de fibra de manzana.
- 35 La pulpa de fibra de manzana es compleja y heterogénea; incluye materiales celulares tanto solubles como insolubles, lo que se muestra que da lugar a una red distintiva de 'esponjas' de diferente tamaño y geometría en contraste con la red esencialmente fibrosa de la MFC. Posiblemente, debido en parte a esta diferencia estructural, una ventaja que han encontrado los presentes inventores para las formulaciones líquidas estructuradas externamente de pulpa de fibra de manzana es su compatibilidad con enzimas. En particular, celulosas, que parecen tener cierto efecto desestabilizador sobre la MFC.
- 40 La celulasa y/o la pectato liasa son una característica esencial de las composiciones detergentes líquidas acuosas estructuradas de la invención. Idealmente, las composiciones detergentes modernas comprenden celulasa, para los beneficios de limpieza y/o de cuidado de la ropa. La pectato liasa puede incluirse para ayudar en la eliminación de manchas de fruta, por ejemplo, de tomate.
- 45 Preferentemente, las celulosas deberían formularse a un pH en el que su actividad es 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 pulpa de fibra de manzana sobre la celulosa microfibrada derivada de manera bacteriana como un
- 50

5 estructurante externo es que, debido a su menor coste y menor eficacia como un estructurante, la pulpa de fibra de manzana puede incorporarse a niveles mucho más altos que la MFC. Esto puede mejorar adicionalmente la resistencia a la desestabilización del sistema estructurante debido al ataque de la celulasa en la composición. La pulpa de fibra de manzana proporciona una red estructurante externa estable en presencia de endoglucanasa, que permite además la adición de esta celulasa a un líquido acuoso estructurado individualmente o, más preferentemente, en combinación con otras enzimas.

10 Debido al contenido de pectina de la pulpa de manzana, fue sorprendente encontrar que el sistema estructurante era robusto en presencia de pectato liasa, una enzima que descompone la pectina. Se cree que aunque la pectina se descompone, esto tiene poca o ninguna diferencia sobre la reología. Cuando se incluye, el nivel de pectato liasa es del 0,0001 al 5% en peso, incluso más preferentemente del 0,001 al 0,3% en peso de enzima activa.

Para las composiciones detergentes estructuradas usadas para la limpieza de superficies duras, incluyendo los líquidos de lavado manual de vajillas, las celulasas ayudan a descomponer muchos residuos de alimentos.

15 El tipo de tensioactivo no está limitado. Los detergentes sintéticos son preferentes. Pueden usarse mezclas de tensioactivos sintéticos aniónicos y no iónicos, o un sistema tensioactivo totalmente aniónico o mezclas de tensioactivos aniónicos con tensioactivos no iónicos o con tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos. Es preferente que la composición comprenda tensioactivo aniónico (no jabón). Los sistemas tensioactivos particularmente preferentes son mezclas de los tensioactivos aniónicos alquil benceno sulfonato y lauril éter sulfato de sodio lineales con el tensioactivo no iónico alcohol etoxilado graso no iónico. Los tensioactivos anfóteros, incluyendo preferentemente betaínas, especialmente carbobetaínas, u óxidos de amina, se usan ventajosamente como un agente co-tensioactivo.

20 La cantidad de tensioactivo puede variar del 0,5 al 65% en peso, preferentemente del 2,5 al 60% en peso, más preferentemente del 25 al 50% en peso. El trabajador con conocimientos en la materia apreciará que la concentración óptima de tensioactivo dependerá en gran medida del tipo de producto y el modo de uso previsto.

25 La cantidad de estructurante externo es importante. Debido a que se añade al resto de los ingredientes en una mezcla con aproximadamente 20 veces su peso de agua, es importante mantener la cantidad de estructurante en un mínimo. Por debajo del 0,15% en peso, la pulpa de fibra de manzana no puede proporcionar una estructuración adecuada. El límite inferior preciso depende, en cierta medida, del resto de la composición; el trabajador con conocimientos en la materia sabrá que el objetivo es obtener un sistema en el que la reología exhibe un límite de elasticidad aparente crítica. Para asegurar una capacidad de suspensión adecuada, es preferente que la cantidad de pulpa de fibra de manzana sea de al menos el 0,2% en peso. El líquido es estructurado es pseudoplástico. La viscosidad de vertido preferente es de 20 - 100 mPa.s y el límite de elasticidad aparente o la tensión crítica es de aproximadamente 0,3 Pa.

35 La composición puede comprender opcionalmente material sólido suspendido. El material sólido puede ser microcápsulas, tales como encapsulados de perfume, o aditivos para el cuidado en forma encapsulada. De manera alternativa o adicional, puede adoptar la forma de ingredientes insolubles, tales como siliconas, materiales de amonio cuaternario, polímeros insolubles, abrillantadores ópticos insolubles y otros agentes beneficiosos conocidos que pueden encontrarse, por ejemplo, en el documento EP1328616. Para los limpiadores de superficies duras, el material sólido puede ser un abrasivo. La cantidad de material sólido suspendido puede ser del 0,001 hasta el 10 o incluso el 20% en peso. Un material sólido particular a ser suspendido es una señal visual, por ejemplo el tipo de señal de película plana descrito en el documento EP13119706. La propia señal puede contener un componente segregado de la composición. Debido a que la señal debe ser soluble en agua, pero insoluble en la composición, está realizada convenientemente a partir de un alcohol polivinílico modificado que es insoluble en presencia de tensioactivo aniónico. En ese caso, la composición detergente debería comprender cierta cantidad de tensioactivo aniónico, preferentemente al menos el 5% en peso de tensioactivo aniónico.

45 Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de un líquido detergente estructurado con pulpa de fibra de manzana que comprende al menos el 0,15% en peso de estructurante de pulpa de fibra de manzana y al menos el 0,5% en peso de tensioactivo, en el que el procedimiento comprende las etapas de:

- a) seleccionar un material de fruta de manzana;
- b) formar fibras de manzana a partir del material de fruta de manzana;
- c) someter las fibras de manzana a un procesamiento mecánico que comprende la aplicación de cizallamiento en presencia de al menos 10 veces la cantidad de agua en base a las fibras de manzana, en el que el cizallamiento es suficiente para causar una interrupción estructural y la hidratación de las fibras de manzana para formar una mezcla previa estructurante que comprende pulpa de fibra de manzana dispersada;
- d) dispersar adicionalmente la mezcla previa estructurante de pulpa de fibra de manzana en un líquido detergente desaireado para formar un líquido detergente estructurado externamente que comprende tensioactivo; y

- e) añadir celulasa y/o pectato liasa que comprende enzima al líquido detergente estructurado externamente.

De manera ventajosa, el líquido detergente en la etapa (d) contiene coadyuvante de detergencia de citrato.

Preferentemente, el líquido comprende del 1 al 20% en peso de hidrotropos. Si el líquido debe ser claro, idealmente no comprende ni opacificante ni perlizante. Sin embargo, puede comprender colorante.

- 5 La etapa (d) de dispersión no requiere la adición de otras ayudas de dispersión a la mezcla previa formada en la etapa (c). De manera ventajosa, se añade un conservante a la mezcla previa durante o después de la etapa (c), particularmente si la mezcla previa se almacenará durante cierto tiempo antes de la adición al líquido detergente.

- 10 Las composiciones líquidas detergentes estructuradas externamente que comprenden celulasa y/o pectato liasa son útiles para una amplia gama de propósitos de limpieza, incluyendo ropa, lavado a máquina y a mano, limpieza de superficies duras, incluyendo lavado de vajillas a máquina y a mano y otras aplicaciones de limpieza doméstica, por ejemplo, cuidado de superficies, incluyendo cocina, cuarto de baño y limpieza de propósito general.

- 15 El líquido estructurado externamente puede usarse ventajosamente como una composición detergente de lavado de ropa líquida, concentrada o diluida, contenida en formatos de botella o dosis unitaria, por ejemplo, bolsitas, o composiciones de lavado manual de vajillas. Otras composiciones que se usan puras o individualmente, incluyendo líquidos de lavado de ropa usados para pre-tratamiento y composiciones de limpieza de superficies duras, del tipo que se aplica desde un aerosol o una bomba, pueden estructurarse también con este estructurante externo ya que pueden estructurarse bajos niveles de tensioactivo. Las composiciones estructuradas externamente que contienen enzima son adecuadas para el contacto con las manos después de usos con dilución, tales como lavado manual de vajillas y lavado manual de ropa.

- 20 Los detergentes de lavado de ropa se clasifican generalmente como de baja espuma, usados en lavadoras automáticas, y de alta espuma, usados en lavados a mano y lavadoras de carga superior. La pulpa de fibra de manzana es adecuada para ambos.

Descripción detallada de la invención

Pulpa de fibra de manzana

- 25 Cuando se suministra en forma de una mezcla previa, el nivel de pulpa de fibra de manzana en la mezcla previa está comprendido preferentemente en el intervalo del 1 al 2,5% en peso. Cuando se añade a un líquido detergente, la cantidad de pulpa de fibra de manzana está comprendida preferentemente en el intervalo del 0,15% en peso al 0,7% en peso, más preferentemente del 0,2 al 0,35% en peso.

- 30 Una calidad preferente de fibra de manzana está disponible bajo el nombre de "Herbacel AQ plus apple fibre", de Herba Foods. Esta fibra de manzana se suministra como un polvo seco fino con poco color y tiene una elevada capacidad de retención de agua > 10 kg de agua por kg de polvo.

Debido a que la pulpa de fibra de manzana dispersada es biodegradable, es ventajoso incluir un conservante en la mezcla previa. En cualquier caso, normalmente se necesita un conservante en la composición detergente líquida.

- 35 El procedimiento de refinado puede implicar sumergir las fibras en NaOH (<1%), drenarlas y mantenerlas de pie para suavizarlas, antes del cizallado, refinado y secado. Los materiales secos pueden ser relativamente grandes > 100 micrómetros. Después del molido, se obtiene un material de fibra de manzana en polvo. El procedimiento de refinado deja una gran parte de la pared celular natural intacta. Los materiales de fibra de manzana altamente hinchados resultantes se usan típicamente como aditivos alimentarios.

- 40 La fibra de manzana, tal como se suministra, no contiene dispersantes poliméricos u otros dispersantes que se encuentran comúnmente en altos niveles en otros estructurantes externos, incluyendo MFC. Por ejemplo, CP Kelco MFC es una combinación de fibra (60%) con otros polímeros de hinchamiento (40%), tales como xantano, para hacerlo más fácil de dispersar. Para aplicaciones en las que la piel es expuesta al líquido, por ejemplo composiciones para lavado manual de vajillas, la ausencia de dichos polímeros puede evitar atributos sensoriales negativos, tales como viscosidad o pegajosidad. La ausencia de cualquier polímero o goma adicionales asegura la reología requerida de la pulpa de fibra de manzana como un estructurante externo. También hace que este estructurante externo sea altamente compatible con
45 otros polímeros o espesantes que puedan incluirse en la composición. Especialmente, polímeros de liberación de suciedad, por ejemplo los diseñados para liberar la suciedad de tejidos de poliéster, y polímeros de limpieza, por ejemplo, etoxilados de polietileniminas, especialmente PEI 600 20 EO (EPEI): una polietilenimina con un peso molecular de la cadena principal de polímero de aproximadamente 600 y un promedio de 20 moles de óxido de etileno por cada nitrógeno.

- 50 Antes de que pueda ser usado como un estructurante externo, es necesario procesar el material de fibra de manzana en polvo, tal como se suministra, para descomponerlo para que llene más el espacio. Esto se realiza dispersándolo a una

5 baja concentración en agua bajo condiciones de alto cizallamiento para formar una mezcla previa estructurante. En esta etapa, puede añadirse de manera útil un conservante. Esta dispersión de alto cizallamiento abre la estructura para aumentar el volumen de fase. El cizallamiento no debe ser tan alto como para conducir a la desfibrilación. Si se usa un homogeneizador de alta presión, debería ser operado entre 200 y 600 bar. Cuanto más cizallamiento se aplica, menos densas son las partículas resultantes. Mientras que el alto cizallamiento cambia la morfología, el tamaño de los agregados del procedimiento no parece cambiar. A alta presión, las fibras se rompen y a continuación rellenan la fase de agua. El alto cizallamiento forma también fibrillas soltando las partes exteriores de las paredes de las células y éstas son capaces de formar una matriz que estructura el agua fuera del volumen de la fibra original.

10 Como una alternativa a un homogeneizador de alta presión, el cizallamiento necesario para formar una mezcla previa estructurante con pulpa de fibra de manzana puede ser suministrado, de manera alternativa, por un mezclador de alto cizallamiento, tal como un dispositivo Silverson. Un posible procedimiento hace pasar la mezcla previa a través de varias etapas secuenciales de mezclado de alto cizallamiento con el fin de asegurar la hidratación y la dispersión completas de la fibra de manzana para formar la dispersión de la pulpa de fibra de manzana.

15 A continuación, la mezcla previa puede añadirse simplemente a una mezcla previa de líquido detergente formada, o parcialmente, con el tensioactivo y otros componentes de la composición detergente líquida ya mezclados. Los ingredientes que no se añadirían en esta etapa son perfumes, enzimas, incluyendo la celulasa y/o pectato liasa y cualquier material insoluble en partículas que será suspendido por el estructurante externo. Dichos materiales de dosificación posterior se añaden más tarde al líquido estructurado, bajo condiciones de mezclado a bajo cizallamiento.

20 Dispersada como un estructurante externo en el producto detergente líquido, la pulpa de fibra de manzana tiene un aspecto distintivo, que puede reforzar la impresión de un líquido altamente concentrado sin necesidad de recurrir a mica suspendida u otras señales visuales que añadan productos químicos no funcionales al líquido detergente.

25 La pulpa de fibra de manzana se beneficia de un procesamiento sin aire, ya que esto mejora la estabilidad de los líquidos resultantes, especialmente para la separación de la capa clara inferior. Esto se ha demostrado con éxito para líquidos de dosis de 35 ml (denominados 3x) y 20 ml (denominados 5x) para lavadoras de tamaño europeo (típicamente de 7 a 10 litros de capacidad). La celulosa microfibrada (MFC) ha demostrado ser extremadamente difícil de procesar de una manera que prevenga la separación de la capa clara inferior para los líquidos de dosis de 20 ml.

30 Con el fin de obtener un estructurante externo satisfactorio, es necesario procesar la fibra de manzana en una mezcla previa y también es importante aplicar a la misma un cizallamiento mayor del que se necesita sólo para conseguir que se disperse. La energía adicional es ventajosa para la interrupción de las fibras y puede ayudar en la hidratación. El estructurante se dispersa típicamente a muy alto cizallamiento para romper las fibras insolubles y para aumentar el volumen de fase del sistema estructurante mediante la maximización de la rotura y el contacto con el material estructurante anhidro. La mezcla previa puede dejarse hidratar adicionalmente (envejecimiento) después del mezclado a alto cizallamiento.

35 La concentración de pulpa de fibra de manzana en la mezcla previa depende de la capacidad del equipo para tratar con la viscosidad más alta debida a concentraciones más altas. Preferentemente, el mínimo será de al menos el 1% en peso por razones prácticas.

El proceso proporciona un producto detergente estable con suficiente tensión crítica, 0,3 Pa, para suspender un material insoluble en partículas y para suspenderse a sí mismo para proporcionar una mínima separación de la capa clara superior.

40 Tensioactivo

45 En principio, el estructurante de pulpa de fibra de manzana estructurará cualquier tipo de tensioactivo que contenga líquido detergente. Sin embargo, para fines de limpieza, los tensioactivos preferentes ayudan en la eliminación de la suciedad desde materiales textiles o desde superficies duras y ayudan a mantener la suciedad eliminada en solución o suspensión en el agua. De esta manera, los tensioactivos aniónicos y/o no iónicos son preferentes, proporcionados más preferentemente en una mezcla tolerante al calcio.

50 El alquil benceno sulfonato lineal (LAS) usado individualmente es generalmente intolerante al calcio. Cuando es necesario, a fin de garantizar la tolerancia al calcio, los sistemas tensioactivos deberían evitar generalmente tener niveles de LAS superiores al 90% en peso. Pueden prepararse sistemas libres de tensioactivos no iónicos con el 95% en peso de LAS si hay presente cierta cantidad de tensioactivo zwitteriónico, tal como carboxbetaina. Generalmente, es preferente el uso de menos del 90% en peso de LAS y al menos el 10% en peso de tensioactivo no iónico. Sin embargo, una ventaja del uso de pulpa de fibra de manzana sobre el HCO es que no es necesario tener altos niveles de tensioactivo no iónico en la composición. El HCO se añade frecuentemente a la mezcla desde una solución en tensioactivo no iónico y, por lo tanto, esto es limitativo para la composición. Es deseable incluir sólo bajos niveles de tensioactivo no iónico, o incluso eliminar este componente, de las composiciones detergentes diseñadas para aplicaciones de alta formación de espuma. De esta

manera, dichas composiciones estructuradas con pulpa de fibra de manzana, pueden comprender menos del 2% en peso, preferentemente menos del 1% en peso, incluso cero, de tensioactivo no iónico.

Los tensioactivos aniónicos incluyen sulfatos y sulfonatos. Los sulfatos de éter de alquilo preferentes son alquilo C₈-C₁₅ y tienen 1-10 moles de etoxilación. Los sulfonatos preferentes son alquil benceno sulfonatos, particularmente alquil benceno sulfonatos lineales que tienen una longitud de cadena alquílica de C₈-C₁₅. El contraión para los tensioactivos aniónicos es generalmente un metal alcalino, típicamente sodio, aunque pueden usarse otros contraiones, tales como MEA, TEA o amonio, y pueden ser preferentes para líquidos concentrados.

Los tensioactivos no iónicos incluyen alcoholes primarios y secundarios etoxilados, especialmente alcohol alifático C₈-C₂₀ etoxilado con una media 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 una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglicósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Pueden usarse mezclas de tensioactivos no iónicos. Cuando se incluye en la misma, la composición contiene del 0,2% en peso al 40% en peso, preferentemente del 1% en peso al 20% en peso, más preferentemente del 5 al 15% en peso de un tensioactivo no iónico, tal como alcohol etoxilado, nonilfenol etoxilado, alquilpoliglicósido, óxido de alquildimetilamina, monoetanolamida de ácido graso etoxilado, monoetanolamida de ácido graso, polihidroxi alquil amida de ácido graso, o derivados N-acilo N-alquilo de glucosamina ("glucamidas").

Los tensioactivos no iónicos preferentes que pueden usarse incluyen los alcoholes primarios y secundarios toxilados, especialmente los alcoholes alifáticos C₈-C₂₀ etoxilados con una media 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 una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

El ensayo de tolerancia al calcio usado en la presente memoria es el definido en el documento EP1771543. Se prepara una mezcla de tensioactivos a una concentración de 0,7 g/l en agua que contiene suficientes iones de calcio para dar una dureza francesa de 40 grados. Se añaden otros electrolitos tales como cloruro de sodio, sulfato de sodio, e hidróxido de sodio según sea necesario para ajustar la fuerza iónica a 0,5 M y el pH a 10. La absorción de luz de longitud de onda de 540 nm a través de 4 mm de muestra se mide 15 minutos después de la preparación de las muestras. Se realizan diez medidas y se calcula un valor medio. Las muestras que dan un valor de absorción menor de 0,08 se consideran tolerantes al calcio.

Agua

Las composiciones son acuosas, es decir, el agua forma la mayor parte del sistema disolvente. Pueden usarse hidrótrofos, tales como propilenglicol y glicerol/glicerina, pero normalmente estarán presentes en una cantidad menor que el agua. El nivel de agua para un líquido acuoso es típicamente al menos el 10% en peso. Con el fin de incorporar un 0,15% en peso de pulpa de fibra de manzana con 15 veces su propio peso de agua absorbida, es normal tener un mínimo del 3% en peso de agua añadida con la pulpa de fibra de manzana (de la mezcla previa). Para el nivel preferente de aproximadamente 0,25% en peso de pulpa de fibra de manzana, la cantidad de agua añadida a partir de una mezcla previa al 2,5% en peso es del 9,75%. Se necesita agua adicional en la composición con el fin de mantener el tensioactivo, cualquier polímero, los coadyuvantes de detergencia solubles, las enzimas, etc. en solución/dispersión. La cantidad de agua indicada incluye tanto libre como cualquier agua ligada.

Material insoluble en partículas, suspendido, opcional

El material suspendido puede ser de cualquier tipo. Esto incluye encapsulados de perfume, encapsulados de cuidado y/o señales visuales u opacificante en partículas en suspensión, tal como mica u otros materiales nacarados en suspensión y mezclas de estos materiales. Cuanto más parecida sea la densidad del material a la del líquido y cuanto más espeso sea el líquido antes de la adición del estructurante externo, mayor será la cantidad de material que puede ser suspendida. Típicamente, hasta el 5% en peso de material insoluble en partículas puede ser suspendido, de manera estable, usando el sistema estructurante externo de pulpa de fibra de manzana, sin embargo, son posibles cantidades de hasta el 20% en peso.

Espesantes

Pueden añadirse sistemas espesantes poliméricos al líquido para incrementar la viscosidad y modificar adicionalmente la reología. La pulpa de fibra de manzana es compatible con dichos sistemas de espesamiento y es compatible con otros estructurantes externos basados en fibra, particularmente fibra de cítricos.

Enzimas

Además de las una o más enzimas esenciales, pueden haber presentes una o más enzimas adicionales en las composiciones detergentes. Las enzimas esenciales son las celulasas y/o la pectato liasa. Las enzimas adicionales pueden seleccionarse de entre las enzimas conocidas por ser compatibles con las composiciones que contienen tensioactivo, y preferentemente comprenden una o más de entre proteasas, lipasas, mananasas y amilasas.

5 Celulasa:

Las celulasas adecuadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados químicamente o creados genéticamente a partir de proteínas. 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* divulgadas en los documentos US 4.435.307, US 5.648.263, US 5.691.178, US 5.776.757, WO 89/09259, WO 96/029397 y WO 98/012307 y WO 98/012307. Las celulasas disponibles comercialmente incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.), y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

Pectato liasa:

15 Los ejemplos de pectato liasas (denominadas también poligalacturonato liasas) incluyen pectato liasas que han sido clonadas a partir de diferentes géneros bacterianos tales como *Erwinia*, *Pseudomonas*, *Klebsiella* y *Xanthomonas*, así como de *Bacillus subtilis* (Nasser et al. (1993) FEBS Letts. 335:319-326) y *Bacillus sp.* YA-14 (Kim et al. (1994) Biosci. Biotech. Biochem. 58:947-949). También se ha descrito la purificación de pectato liasas con la máxima actividad en el intervalo de pH de 8-10 producidas por *Bacillus pumilus* (Dave y Vaughn (1971) J. Bacteriol. 108:166-174), *B. polymyxa* (Nagel y Vaughn (1961) Arch. Biochem. Biophys. 93:344-352), *B. stearothermophilus* (Karbassi y Vaughn (1980) Can. J. Microbiol. 26:377-384), *Bacillus sp.* (Hasegawa y Nagel (1966) J. Food Sci. 31:838-845) y *Bacillus sp.* RK9 (Kelly y Fogarty (1978) Can. J. Microbiol. 24:1164-1172). Puede usarse cualquiera de las pectato liasas anteriores, así como las pectato liasas independientes de cationes divalentes y/o termoestables. La pectato liasa puede comprender preferentemente la pectato liasa divulgada en Heffron et al., (1995) Mol. Plant-Microbe Interact. 8:331-334 y Henrissat et al., (1995) Plant Physiol. 107:963-976. Las pectato liasas contempladas específicamente se divulgan en los documentos WO 99/27083 y WO 99/27084. Otras pectato liasas contempladas específicamente (derivadas de *Bacillus licheniformis*) se divulgan en la patente US Nº 6.284.524. Las variantes de pectato liasas contempladas específicamente se divulgan en el documento WO 02/006442, especialmente las variantes divulgadas en los ejemplos en el documento WO 02/006442.

30 Los ejemplos de pectato liasas alcalinas disponibles comercialmente incluyen BIOPREP™, SCOURZYME™ L y Xpect™ de Novozymes A/S, Dinamarca.

Proteasa:

Las proteasas adecuadas incluyen aquellas de origen animal, vegetal o microbiano. El origen microbiano es preferente. Se incluyen los mutantes modificados químicamente o creados genéticamente a partir de proteínas. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metalo proteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa similar a la tripsina. Las enzimas proteasas preferentes disponibles comercialmente incluyen Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrasym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™ y Kannase™, (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OxP™, FN2™ y FN3™ (Genencor International Inc.).

Lipasa:

40 Las lipasas adecuadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados químicamente o creados genéticamente a partir de proteínas. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo *Thermomyces*), p.ej. de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) como se describe en los documentos EP 258 068 y EP 305 216 o a partir de *H. insolens* tal como se describe en el documento WO 96/13580, una *Pseudomonas* lipasa, por ejemplo, a partir 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 *Bacillus* lipasa, por ejemplo, a partir de *B. subtilis* (Dartois et al. (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 salvaje derivada de *Humicola lanuginosa*.

50 Otros ejemplos son variantes de lipasa, tales como los descritos en los documentos WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, 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 preferentes comercialmente disponibles 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).

La lipasa se incluye preferentemente en una cantidad del 0,001 al 0,3% en peso de enzima activa.

De manera ventajosa, la presencia de niveles relativamente elevados de calcio en licores de lavado mal contruidos o no contruidos tiene un efecto beneficioso sobre el ciclo metabólico de ciertas enzimas, particularmente enzimas lipasas y preferentemente lipasas de *Humicola*.

Las lipasas preferentes incluyen lipasas de primer lavado que comprenden un polipéptido que tiene una secuencia de aminoácidos que tiene al menos un 90% de identidad de secuencia con la lipasa de tipo salvaje derivada de *Humicola lanuginosa* cepa DSM 4109 y en comparación con dicha lipasa de tipo salvaje, comprende una sustitución de un aminoácido eléctricamente neutro o cargado negativamente dentro de 15 A de E1 o Q249 con un aminoácido cargado positivamente; y puede comprender además:

- I. una adición peptídica en el extremo C-terminal;
- II. una adición peptídica en el extremo N-terminal;
- III. cumple las siguientes limitaciones:
 - i. comprende un aminoácido cargado negativamente en la posición E210 de dicha lipasa de tipo salvaje;
 - ii. comprende un aminoácido cargado negativamente en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo salvaje; y
 - iii. comprende un aminoácido neutro o cargado negativamente en una posición correspondiente a N94 de dicha lipasa de tipo salvaje; y/o
 - iv. tiene una carga negativa o carga neutra en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo salvaje; y
- IV. mezclas de los mismos.

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

Fosfolipasa:

La fosfolipasa puede clasificarse como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Tal como se usa en la presente memoria, 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 exterior (sn-1) y una posición intermedia (sn-2) y esterificado con ácido fosfórico en la tercera posición intermedia; el ácido fosfórico, a su vez, puede ser esterificado a un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de los fosfolípidos. Pueden distinguirse varios tipos de actividad fosfolipasa, incluyendo fosfolipasas A₁ y A₂ que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y la posición sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que pueden hidrolizar el grupo acilo graso restante en lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacil glicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

Cutinasa:

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

Amilasa:

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

Peroxidasa/oxidasa:

Las peroxidasas/oxidadas adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes

modificados químicamente o creados genéticamente a partir de proteínas. Los ejemplos de peroxidasa útiles incluyen peroxidasa de Coprinus, por ejemplo, de *C. cinereus*, y sus variantes, tales como las descritas en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidasa disponibles comercialmente incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

5 Mananasa:

Los ejemplos de mananasa (EC 3.2.1.78) incluyen mananasa de origen bacteriano y fúngico. La mananasa puede derivarse a partir de una cepa del género hongo filamentoso *Aspergillus*, preferentemente *Aspergillus niger* o *Aspergillus aculeatus* (documento WO 94/25576). El documento WO 93/24622 divulga una mananasa aislada de *Trichoderma reesei*. Las mananasa se han aislado también de diversas bacterias, incluyendo organismos *Bacillus*. Por ejemplo, Talbot et al., Appl. Environ. Microbiol., Vol.56, N° 11, pp. 3505-3510 (1990) describe una beta-mananasa derivada de *Bacillus stearothermophilus*. Mendoza et al., World J. Microbiol. Biotech., Vol. 10, N° 5, pp. 551-555 (1994) describe una beta-mananasa derivada de *Bacillus subtilis*. El documento JP-A-03047076 divulga un beta-mananasa derivada de *Bacillus sp.* El documento JP-A-63056289 describe la producción de una beta-mananasa alcalina, termoestable. 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 divulga beta-mananasa alcalina de *Bacillus sp.* AM-001 alcalofílico. Una mananasa purificada de *Bacillus amyloliquefaciens* se divulga 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 mananasa 5 y 26 de la familia alcalina derivadas de *Bacillus agaradhaerens*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus halodurans*, *Bacillus clausii*, *Bacillus sp.*, y *Humicola insolens* divulgadas en el documento WO 99/64619. Especialmente, se contemplan las mananasa *Bacillus sp.* usadas en los ejemplos del documento WO 99/64619.

Los ejemplos de mananasa disponibles comercialmente incluyen Mannaway™ disponible de Novozymes A/S Dinamarca.

La enzima presente en la composición puede ser estabilizada usando agentes estabilizantes 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 de borato aromático, o un derivado de ácido fenil borónico tal como ácido 4-formilfenil borónico, y la composición puede formularse tal como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

Polímeros

Aunque es opcional, es deseable incluir polímeros solubles en las composiciones de la invención. Un polímero preferente es polietilenoimina PEI 600 (20 EO) modificada. Pueden usarse también polímeros de liberación de suciedad, especialmente polímeros de liberación de suciedad de poliéster. La cantidad de polímeros, cuando se usan, es preferentemente mayor del 2% en peso, más preferentemente mayor del 5% en peso, incluso mayor del 10% en peso. Pueden usarse además polímeros anti-redeposición, por ejemplo carboximetilcelulosa de sodio.

Secuestrantes

Aunque es opcional, es deseable incluir secuestrantes solubles en agua en las composiciones de la invención. Son preferentes los secuestrantes de fosfonato. Cuando se incluyen, se usan de manera ventajosa a niveles del 0,3 al 3% en peso. Un secuestrante preferente es HEDP (ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1,-difosfónico), disponible como DEQUESTR® 2010 en Thermphos. Cabe señalar que cualquier secuestrante que sale de la solución en condiciones de almacenamiento se mantiene suspendido y dispersado por el estructurante externo. Puede decirse lo mismo acerca de los polímeros de liberación de suciedad y cualquier otro ingrediente que se usa cerca o por encima de su límite de solubilidad.

Coadyuvantes de detergencia

Pueden incluirse coadyuvantes de detergencia solubles en agua en las composiciones de la invención. La presencia de ácido residual en la fibra de manzana puede tener compatibilidad con el ácido cítrico o los coadyuvantes de detergencia basados en citrato. El estructurante externo puede usarse para suspender bajos niveles de coadyuvantes de detergencia insolubles. El uso de un sistema tensioactivo tolerante al calcio reduce la necesidad de incluir un coadyuvante de detergencia en las composiciones. Cuando está presente, el coadyuvante de detergencia puede usarse a un nivel de hasta el 5% en peso, preferentemente hasta el 3% en peso.

Hidrótropos/agentes neutralizantes

Tal como se ha indicado anteriormente, las composiciones son acuosas, pero la necesidad de mantener altos niveles de tensioactivos y otros ingredientes solubles en agua en solución puede requerir la presencia de disolventes o hidrotropos

adicionales. Los hidrótropos preferentes son propilenglicol, glicerol, glicerina y sus mezclas. Los hidrótropos, cuando se usan, están presentes preferentemente a niveles del 1 al 20% en peso.

Ajuste del pH

5 La composición puede comprender además MEA y/o TEA y/o hidróxido de sodio para la alcalinidad (neutralización y tamponado). Tal como se ha indicado anteriormente, puede comprender ácido cítrico. Los niveles de ácido cítrico están comprendidos preferentemente entre el 0,5 y el 5% en peso

Abrillantadores ópticos

10 Pueden incluirse agentes de blanqueamiento de tejidos solubles. El uso del estructurante externo hace posible también el uso de OBA insoluble, pero esto es menos preferente si se desea que el líquido sea claro (es decir, que sea posible ver a través del mismo).

Conservante

15 Debido a que la fibra de pulpa de manzana es un material vegetal, es susceptible al ataque de cualquier organismo vivo en la composición. De esta manera, es deseable incluir un conservante en la composición, especialmente si se formula para tener un pH casi neutro que permitirá sobrevivir y crecer a los microbios y otros organismos. El conservante antimicrobiano Proxel GXL™, una solución al 20% de 1,2 bencisotiazolin-3-ona en dipropilenglicol y agua de Arch Chemicals es un conservante preferente para las composiciones líquidas. De manera alternativa o adicional, puede usarse sorbato de potasio.

Ejemplos

20 Ahora, la invención se describirá adicionalmente con referencia a los ejemplos no limitativos siguientes. En los ejemplos, se usan estas abreviaturas:

AF	es fibra de manzana Herbacel AQ plus™, un material de fruta de manzana en polvo de Herbafoods.
AFC	es fibra de manzana clásica Herbacel, un material de fruta de manzana en polvo de baja absorbencia de agua de Herbafoods.
CF	es fibra de cítricos Herbacel AQ plus™, de Herbafoods.
MFC	es celulosa microfibrada de CP Kelco.
LAS	es tensioactivo aniónico alquil benceno sulfonato sódico lineal.
Ácido LAS	es una forma ácida de LAS.
SLES	es lauril éter sulfato sódico con un promedio de 3 OE.
NI 7EO	es alcohol etoxilado 7 EO (Neodol 25-7 de Shell Chemicals).
Empigen® BB	es una alquil betaína de Huntsman.
Prifac® 5908	es ácido graso láurico saturado de Croda.
Proxel® GXL	es conservante antimicrobiano, una solución al 20% de 1,2 bencisotiazolin-3-ona en dipropilenglicol y agua de Arch Biocides.
MPG	es mono propilenglicol.
TEA	es trietanolamina
NaOH	es hidróxido de sodio al 47%.
Carezyme®	es una celulasa de Novozymes.
Endolase®	es Endolase 5000L, una endocelulasa promovida por sus beneficios de blanqueamiento de Novozymes.
Renzyme®	es una celulasa de Novozymes.

- Xpect® 1000L es una pectato liasa de Novozymes.
 EPEI es polímero de limpieza de polietilen imina etoxilada PEI 600 20 EO de BASF.
 SRP es polímero de liberación de suciedad de poliéster Texcare® SRN170 de Clariant.
 Perfume es perfume libre de aceite.

Ejemplo 1 y Ejemplos comparativos A y B - Mezclas previas

Se prepararon tres mezclas previas usando mezclado de alto cizallamiento a alta intensidad. Todas las mezclas previas se sometieron a cizallamiento y se dispersaron usando un mezclador Silverson. El conservante añadido era Proxel® GXL.

- 5 AFC (Apple Classic, manzana clásica) tiene una capacidad de retención de agua reducida de menos de 10 kg/kg mientras que tanto AF (Apple AQ+) como CF (Citrus AQ+) tienen capacidades de retención de agua superiores a ese valor y su capacidad aumenta adicionalmente con la aplicación de alto cizallamiento durante la preparación de las mezclas previas.

Tabla 1 - Composiciones de mezcla previa

% en peso, tal como se suministra	1	A	B
Tipo de estructurante	Manzana (AF)	Manzana (AFC)	Cítrico (CF)
Cantidad de estructurante	2,00	2,00	2,00
Agua desmin.	97,92	97,92	97,92
Conservante	0,08	0,08	0,08

- 10 Apple Classic no consiguió producir una mezcla previa estable y, por lo tanto, no pudo usarse para la estructuración. Cada uno de los restantes proporcionó una mezcla previa homogénea satisfactoria adecuada para su uso como un estructurante externo en un líquido detergente acuoso.

Ejemplo 2 y Ejemplos Comparativos D y E

- 15 Las mezclas previas del Ejemplo 1 y los Ejemplos comparativos A y B se dispersaron en una base de líquido detergente de lavado de ropa acuoso concentrado para formar los líquidos estructurados especificados en la Tabla 2.

Tabla 2 - Composición de base de líquido de detergente

Material	Activo	Como 100%
Agua desmin.	100,00	Hasta 100
Proxel® GXL*	20,00	0,016
MPG	100,00	20,00
NaOH	47,00	0,25
TEA	100,00	3,50
NI 7EO	100,00	12,74
Ácido LAS	97,10	8,49

(Cont.)

SLES	70,00	4,24
Empigen® BB	30,00	1,50
Prifac® 5908	100,00	1,50
EPEI	80,00	5,50
SRP	70,00	3,75
Perfume	100,00	2,43
Estructurante**	2,00	0,25
Enzima	Véase a continuación	Véase a continuación
<p>* Proxel se añade tanto a la base como a la mezcla previa de fibra de manzana activada. Estaba presente en ambas a un nivel del 0,08% en peso, tal como se recibió. El nivel activo al 100% es 0,016% en peso, debido a que es una solución al 20% en peso.</p> <p>"La mezcla previa realizada en el Ejemplo 1 o D.</p>		

5 La mezcla de detergente base concentrada en la Tabla 1 se hizo circular a través de un molino de alto cizallamiento Silverson L4R 150/250 por medio de un bucle de reciclado para asegurar que todas las líneas estaban totalmente cebadas y purgadas de aire. El caudal era de 1.450 l/hora (tiempo de residencia de paso único en molino de 0,1 segundos). El molino Silverson se puso en marcha a 6.250 rpm (9.063 w/kg) para simular condiciones de funcionamiento a gran escala. A continuación, la mezcla previa de estructurante del Ejemplo 1 se dosificó en el bucle de recirculación principal cerca de la entrada del mezclador de alto cizallamiento para minimizar la interacción entre las corrientes antes de una dispersión íntima. A continuación, el perfume se añadió usando un mezclador de bajo cizallamiento. Se tuvo cuidado de evitar la aireación durante el mezclado.

10 El procedimiento se repitió usando la mezcla previa B para formar un líquido D estructurado. Se intentó usar la mezcla previa C para formar un líquido E estructurado, pero debido a la baja calidad de la mezcla previa C, esta mezcla previa de Classic Apple no pudo ser usada para proporcionar un líquido estructurado.

15 Inmediatamente, se tomaron muestras de los líquidos 2 y D estructurados, sin ninguna enzima añadida, y se midieron sus reologías. Después de un almacenamiento a 37°C, se midió de nuevo la reología de los líquidos estructurados y se comparó con la reología inicial del mismo líquido. Se obtuvo la reología requerida para el espesamiento y la suspensión y se mantuvo y no se observó separación para el Ejemplo 2 (la alta capacidad de absorción de agua de la pulpa de fibra de manzana y el ejemplo comparativo D (la alta capacidad de absorción de agua de la pulpa de fibra de cítrico). La reología se midió usando un reómetro AR2000 de TA Instruments usando un cono/placa de 2°/4 cm.

20 **Ejemplo 3 - Adición de enzimas y efecto a largo plazo sobre la reología**

Se sabe que las celulasas son suficientemente agresivas para eliminar las píldoras de algodón. La pectato liasa atacará la pectina en una mezcla de pulpa de manzana.

25 Se prepararon ocho nuevas muestras basadas en el Ejemplo 2 y el Ejemplo D, pero con parte del agua remplazada por los siguientes cuatro tipos y cantidades de enzimas que se dispersaron en los líquidos modificados usando una varilla. El procesamiento hasta la adición de las enzimas se llevó a cabo como en los Ejemplos 2 y D. El nivel de inclusión de cada una de las enzimas se eligió para ser adecuado para el rendimiento efectivo cuando se administra desde la base de detergente de lavado de ropa concentrada de 20 ml.

0,5% en peso de Endolase 5000L (celulasa)

0,5% en peso de Renozyme (celulasa)

30 2,4% en peso de Xpect 1000L (pectato liasa)

0,5% en peso de Carezyme (celulasa)

La reología de cada uno de los líquidos que contienen enzimas se midió de la misma manera que para los Ejemplos 2 y

D; inicialmente y después de 6 meses de almacenamiento a 37°C. Ningún cambio significativo entre la reología inicial y a los 6 meses se consideró como evidencia de que el sistema estructurante externo no fue atacado por la enzima particular.

5 Ejemplo 2. No se detectó ninguna diferencia significativa entre la reología de cualquiera de las cuatro muestras estructuradas de fibra de manzana que contenían enzima y el control, bien inicialmente o bien después de 6 meses de almacenamiento a 37°C. Esto fue una sorpresa para la pectato liasa ya que podría suponerse que habría atacado al contenido de pectina del sistema estructurante de manzana. Sin desear estar limitado por la teoría, parece que el contenido inicial de pectina no contribuye a la estructuración.

10 Ejemplo D. No se observó un cambio sistemático después de 6 meses de almacenamiento a 37°C, bien con celulasas o bien con pectato liasa. Algunos ensayos evidencian que sin enzimas hay una pequeña caída de la capacidad de suspensión para el control del Ejemplo D durante el almacenamiento a 37°C. No había ninguna señal de esto para el control del Ejemplo 2.

15 A partir del trabajo anterior, los presentes inventores habían observado un efecto sobre el comportamiento de viscosidad a bajo cizallamiento de un líquido concentrado que contenía Carezyme® cuando se estructura externamente usando 0,1% en peso de MFC. Después de un almacenamiento a 37°C se observó una caída inicial en la viscosidad a bajo cizallamiento que se creía que había sido causada por la parte que ataca a la celulasa del estructurante externo MFC, pero que no causaba que fallase totalmente. No obstante, cualquier ataque contra el sistema estructurante es indeseable, ya que podría afectar seriamente a la capacidad de suspensión del estructurante.

20 Se ha demostrado que las pectato liasa y las celulasas no tienen ningún efecto significativo sobre el perfil reológico de los líquidos detergentes acuosos estructurados con fibras de manzana con alta capacidad de absorción de agua o fibras de cítricos con alta capacidad de absorción de agua.

La reología requerida se obtiene de manera útil y se mantiene en presencia de altos niveles de polímeros de limpieza y de liberación de la suciedad.

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente líquida acuosa estructurada que comprende:
 - al menos el 10% en peso de agua,
 - al menos el 0,5% en peso de tensioactivo,
 - 5 al menos el 0,0001% en peso de celulasa y/o pectato liasa
 - un estructurante externo,

caracterizada porque el estructurante externo comprende al menos el 0,15% en peso, preferentemente al menos el 0,2% de fibra de manzana que ha sido convertida en pulpa mecánicamente e hinchada en agua hasta el punto de que puede absorber al menos 10 veces su propio peso en seco de agua.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, que comprende del 0,16 al 0,35% en peso de pulpa de fibra de manzana.
3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con un límite de elasticidad aparente superior a 0,2 Pa.
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la enzima comprende del 0,001 al 0,3% en peso de enzima activa.
- 15 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además material insoluble suspendido.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos el 1,5% en peso, preferentemente el 2,5% en peso de polímeros solubles en agua.
- 20 7. Composición según la reivindicación 6, en la que los polímeros se seleccionan de entre el grupo que consiste en polietilen iminas etoxiladas modificadas, polímeros de liberación de suciedad de poliéster y sus mezclas.
8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos el 2,5% en peso de tensioactivo aniónico.
9. Composición según la reivindicación 8, que comprende al menos el 10% en peso de tensioactivo aniónico.
- 25 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos el 3% en peso de tensioactivo no iónico.
11. Composición de alta formación de espuma según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende hasta el 2% en peso de tensioactivo no iónico.
12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos el 25% en peso de tensioactivo de detergente total.
- 30 13. Un procedimiento de fabricación de un líquido detergente estructurado con pulpa de fibra de manzana según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos el 0,15% en peso de estructurante de pulpa de fibra de manzana y al menos el 0,5% en peso de tensioactivo, en el que el procedimiento comprende las etapas de:
 - a) seleccionar un material de fruta de manzana, preferentemente uno con bajo contenido de azúcar;
 - b) formar fibras de manzana a partir del material de fruta de manzana, preferentemente mediante extracción;
 - 35 c) someter las fibras de manzana a un procesamiento mecánico que comprende la aplicación de cizallamiento en presencia de al menos 15 veces la cantidad de agua en base a las fibras de manzana, en el que el cizallamiento es suficiente para causar una interrupción estructural y la hidratación de las fibras de manzana para formar una mezcla previa estructurante que comprende pulpa de fibra de manzana dispersada;
 - d) dispersar adicionalmente la mezcla previa estructurante de pulpa de fibra de manzana en un líquido detergente desaireado para formar un líquido detergente estructurado externamente que comprende tensioactivo; y
 - 40 e) añadir enzimas que comprenden celulasa y/o pectato liasa al líquido detergente estructurado externamente.