

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 274**

51 Int. Cl.:

C08B 37/14 (2006.01)

D21C 5/00 (2006.01)

D21H 11/12 (2006.01)

C11D 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2013 PCT/NL2013/050560**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO2014017913**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2013 E 13747883 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2877497**

54 Título: **Agente estructurante para detergente y productos de cuidado personal líquidos**

30 Prioridad:

27.07.2012 EP 12178190
22.04.2013 EP 13164717

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2017

73 Titular/es:

KONINKLIJKE COÖPERATIE COSUN U.A.
(100.0%)
Van de Reijtstraat 15
4814 NE Breda, NL

72 Inventor/es:

VAN ENGELEN, GERARDUS PETRUS
FRANCISCUS MARIA;
VAN INGEN, GIJSBERT ADRIAAN;
MEEUWISSEN, CORNE y
NOLLES, ROBERT

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 615 274 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

Agente estructurante para detergente y productos de cuidado personal líquidos

5 Campo de la invención

[0001] Esta invención se refiere a la estructuración de detergente y productos de cuidado personal líquidos.

Antecedentes de la invención

10

[0002] Los productos de detergente líquido presentan un desafío para los formuladores en lo que se refiere a la estructuración de las composiciones. Un fin particular de aportar estructura distintiva es proporcionar comportamiento de flujo específico. Tipos específicos de aplicaciones frecuentemente requieren comportamiento de flujo específico. Otro fin común de proporcionar estructura es permitir suspender partículas sólidas en la matriz del detergente, o dispersar líquidos que son inmiscibles en la matriz del detergente. En el detergente o productos de cuidado personal líquidos no estructurados, la presencia de tales ingredientes generalmente lleva a la sedimentación o separación de fase y por lo tanto hace que tales detergentes sean inaceptables desde el punto de vista del consumidor.

15

20

[0003] Por lo tanto, típicamente se desean dos propiedades de estructuración en el detergente y los productos de cuidado personal líquidos: capacidades de adelgazamiento por cizalladura y capacidades de suspensión de perlas y/o partículas. La capacidad para suspender partículas en principio se caracteriza por el valor de tensión de fluencia. Los altos valores de viscosidad de cizalladura cero también pueden ser indicativos de capacidad de suspensión de partículas. Las capacidades de adelgazamiento por cizalladura se caracterizan típicamente por la viscosidad de vertido y la proporción de los valores de viscosidad de vertido y de viscosidad de bajo estrés. Como se entenderá, la capacidad de un agente de estructuración determinado para proporcionar capacidades de adelgazamiento por cizalladura solo es insuficiente para determinar si el producto líquido es capaz de suspender partículas esféricas con suficiente estabilidad y viceversa.

25

30

[0004] Se desean beneficios de estructuración a un nivel tan bajo de estructurante externo como sea posible por cuestiones de coste y formulación. Por ejemplo, cantidades excesivas de agente de estructuración externo pueden proporcionar la capacidad de suspensión de partículas pero hacer que la composición líquida se vuelva excesivamente viscosa y no vertible.

35

[0005] Es pertinente también que un agente de estructuración se pueda aplicar en composiciones de detergente líquido altamente concentrado, que tiene bajos volúmenes de dosificación con alto rendimiento de limpieza. Se han hecho y se siguen haciendo muchos intentos para producir productos concentrados que contengan menos del 50% de agua y altos niveles de sustancia activa. Estos productos concentrados de baja dosificación tienen alta demanda ya que conservan recursos y se pueden vender en paquetes pequeños. La estabilización de los productos de detergente líquido que contienen niveles muy altos de surfactantes y otros ingredientes activos y niveles inferiores de agua ha demostrado ser particularmente difícil.

40

[0006] Otra tendencia relevante observada en el campo de los productos de detergente líquido es la creciente demanda de productos biológicos, para reducir el impacto medioambiental de los productos.

45

[0007] Métodos convencionales para suministrar estructura distintiva a los detergentes y productos de cuidado personal líquidos incluyen la adición de agentes de estructuración específicos, incluyendo tanto agentes de estructuración interna como externa. Ejemplos de agentes de estructuración interna conocidos incluyen: surfactantes y electrolitos. Los agentes de estructuración externa incluyen polímeros o gomas, muchos de ellos se conocen por hincharse o expandirse cuando se hidratan para formar dispersión aleatoria de partículas de microgel independientes. Los ejemplos incluyen polímeros de acrilato, gomas de estructuración (por ejemplo, goma xantana), almidón, agar, hidroxil alquil celulosa, etc. Aunque se han usado gomas para proporcionar beneficios de estructuración, las gomas son dependientes del pH, es decir fallan a pH por encima de 10. La estabilidad de las gomas es también insatisfactoria a altas concentraciones de electrolitos. Además, se ha descubierto que determinadas gomas son susceptibles a la degradación en presencia de enzimas detersivas. Así, sigue existiendo la necesidad de otros agentes de estructuración externa menos susceptibles a estos y otros problemas conocidos. Cuando se suspenden partículas grandes (por ejemplo, partículas de polietileno, perlas de guar), el nivel de polímero usado es típicamente de 1% o más.

50

55

60

[0008] Se ha mostrado previamente que cuando determinados polímeros fibrosos (por ejemplo, celulosa micro fibrosa con proporciones de aspecto grandes) se usan como estructurantes, puede proporcionar propiedades de suspensión eficaces aún a niveles poliméricos tan bajos como 0,1% (véase, por ejemplo, US7.776.807; US2008/0108541 y US2008/0146485). Se cree que los polímeros fibrosos forman estructuras tipo tela de araña que atrapan eficazmente las partículas dentro de la tela y así imparten buenas propiedades de suspensión. Se dice que los polímeros proporcionan propiedades reológicas excelentes y que son tolerantes a la sal si se usa sal en la formulación.

65

[0009] Otro material mencionado para proporcionar beneficios de estructuración es la celulosa bacteriana. La celulosa bacteriana se cultiva típicamente utilizando una cepa bacteriana de *Acetobacter aceti* var. *xylinum* y se seca usando secado por atomización o técnicas de liofilización. Intentos para producir y preparar las composiciones de celulosa bacteriana seca que se pueden rehidratar y activar en un material de celulosa granulosa para su uso en productos finales se conocen.

[0010] La WO2009101545 describe un agente de estructuración externa para su uso en productos de detergente líquido que comprenden una red de celulosa bacteriana. Este agente de estructuración externa se dice que proporciona tanto capacidades de adelgazamiento por cizalladura como capacidades de suspensión de partículas.

[0011] Según la WO2012/065924 y la WO2012/065925, agentes de estructuración externa basados en celulosa micro fibrosa, tales como en particular celulosa bacteriana, tienen un perfil de índice de tensión-cizalladura cero o cerca de cero (es decir, curva del índice de tensión-cizalladura cero cuando se traza la velocidad de cizalladura contra la tensión), dando como resultado inestabilidad de flujo y bandas de cizalladura. Según la WO2012/065924 estos problemas de inestabilidad de flujo se pueden reducir o eliminar añadiendo polímeros hidrosolubles de peso molecular bajo a las composiciones que comprenden celulosa (bacteriana) microfibrrosa. La WO2012/065925 enseña a superar los problemas de inestabilidad de flujo añadiendo fibra cítrica a las composiciones que comprenden celulosa (bacteriana) microfibrrosa como un agente de estructuración externa. La fibra cítrica según la WO2012/065925 se obtiene por extracción de pieles y vesículas en la pulpa de cítricos que permanecen después de la eliminación de los azúcares para dejar hemicelulosa insoluble principalmente.

[0012] Aparte de los problemas de inestabilidad de flujo, la celulosa bacteriana también tiene la desventaja obvia de que es un material relativamente costoso.

[0013] La WO2012/052306 se refiere a productos de detergente para ropa que contienen enzimas con actividad de celulasa. La WO2012/052306 enseña a emplear fibra cítrica como un estructurante externo porque se puede emplear a niveles mucho más altos que las MFC bacterianas debido a su coste más bajo y eficacia más baja como estructurante, que se dice que confiere la ventaja de mayor resistencia a la desestabilización bajo la influencia de la celulasa. A un nivel de 0,12% el material de fibra cítrica no proporcionó capacidad de suspensión suficiente. La WO2012/052306 además no aborda la cuestión de la inestabilidad de flujo y las bandas de cizalladura.

[0014] Hasta la fecha, ningún detergente o producto de cuidado personal líquido conteniendo cualquiera de estos tipos de materiales de celulosa como agente de estructuración externa ha llegado a estar disponible comercialmente. Esto puede estar relacionado con el coste y/o ser consecuencia de ciertos defectos de estos materiales en la práctica, por ejemplo, con respecto al rendimiento, la estabilidad, etc.

[0015] Sigue habiendo una necesidad de formas de aportar capacidades de adelgazamiento por cizalladura y capacidades de estabilidad suficiente y suspensión de partículas en el detergente y productos de cuidado personal líquidos mientras que se evitan uno o más de los problemas anteriormente mencionados encontrados con las formulaciones del estado de la técnica.

Resumen de la invención

[0016] Se han desarrollado partículas a base de celulosa parenquimal que comprenden material de pared celular y sus redes de fibras y nanofibrillas a base de celulosa, que se pueden usar ventajosamente como un agente de estructuración externa en el detergente y productos de cuidado personal líquidos. Este material de celulosa parenquimal particulado, en particular, aporta viscosidad relativamente alta a bajos niveles de dosificación, es adelgazamiento por cizalladura y tiene una tensión de fluencia relativamente alta. Además, el material de celulosa parenquimal particulada proporciona propiedades de estructuración estable en un amplio margen de temperatura, un amplio margen de pH y altas concentraciones de electrolitos y/u otros ingredientes activos de detergente común. Por ejemplo, composiciones de prueba estructuradas con los materiales de esta invención y que contienen altas concentraciones de surfactante y/o altas concentraciones de electrolitos y/o altas concentraciones de HCl y/o estrés oxidativo alto y/o actividad enzimática significativa todavía mostraron estabilidad destacable en comparación con agentes de estructuración externa conocidos.

[0017] Como será evidente a partir de los ejemplos anexos, los presentes inventores han demostrado que las composiciones estructuradas con este material de celulosa particulada son notablemente estables en presencia de altos niveles de electrolitos de varias naturalezas químicas y a valores de pH diferentes. Incluso se ha observado incremento de viscosidad aditiva y/o sinérgica con otros agentes (estructuración interna), tales como surfactantes y electrolitos. Estas propiedades hacen que el agente de estructuración externa sea altamente versátil.

[0018] Los presentes inventores descubrieron que el material de celulosa particulada, en determinadas formas de realización, muestra menos inestabilidad de flujo en comparación con composiciones basadas en MFC y/o celulosa bacteriana. Más en particular, como se puede inferir a partir de los ejemplos anexos, el detergente o los productos de cuidado personal líquidos que comprenden el material de celulosa particulada como el agente de estructuración

externa, no tienen el perfil de índice de tensión-cizalladura cero o cerca de cero (es decir, curva de índice de tensión-cizalladura cero cuando se traza la velocidad de cizalladura contra la tensión) observado cuando se usa celulosa bacteriana como agente de estructuración externa.

5 [0019] El material de celulosa particulada se produce típicamente sometiendo material de pared celular parenquimal a un proceso donde parte de la pectina, una hemicelulosa, se quita y el material resultante se somete a cizalladura para reducir el tamaño de partícula hasta determinado alcance. En la presente invención, dicho material de pared celular parenquimal se puede derivar a partir de una variedad de materiales de pulpa vegetal, tal como pulpa de remolacha azucarera. En particular, se pueden utilizar materiales que, actualmente, aún se consideran
10 principalmente productos derivados en varias industrias, tal como la industria de la refinera de azúcar. Convertir tales productos derivados en un recurso natural nuevo se considera obviamente una ventaja hoy en día, con preocupaciones cada vez mayores por el uso excesivo y el desperdicio de recursos naturales.

15 [0020] La producción del material de celulosa particulada a partir de estos productos derivados, como se describirá aquí con mayor detalle, implica el tratamiento bajo condiciones moderadas generalmente. Como resultado, también a partir de una perspectiva puramente económica, el material es más atractivo como un agente de estructuración externa en el detergente y el producto de cuidado personal líquido que la celulosa bacteriana (con o sin adición de fibra cítrica).

20 [0021] El material de celulosa particulada se puede proporcionar en formas relativamente concentradas, que son relativamente fáciles de (re-)dispersar en los productos de detergente y/o productos de cuidado personal líquidos. En particular, no es necesario aplicar etapas de procesamiento intensivas para dispersar el material, a diferencia de algunos de los agentes de estructuración del estado de la técnica.

25 [0022] Los presentes inventores también establecieron que el material de celulosa particulada, si se desea, se puede someter a un paso de blanqueo sin impacto significativo en las propiedades de estructuración del material, como se puede inferir a partir de los ejemplos anexos. Esta es otra ventaja ya que el blanqueo es a veces deseado por cuestiones de aceptabilidad visual del producto estructurado, especialmente en cuanto a color.

30 [0023] Sin querer estar limitado por ninguna teoría en particular, se supone que, en las partículas de celulosa, la organización de las fibrillas de celulosa como existen en las paredes celulares parenquimales se retienen al menos parcialmente, aunque parte de la pectina y la hemicelulosa se retire de las mismas.

35 [0024] Además, las nanofibrillas a base de celulosa no están completamente desenredadas, es decir, el material no está basado principalmente en nanofibrillas desenredadas completamente, sino que en su lugar se puede considerar que comprenden, como constituyente principal, detritos de pared celular parenquimal, que tienen partes sustanciales de la pectina y la hemicelulosa retiradas. Los inventores tienen la teoría de que al menos alguna hemicelulosa y/o pectina debe ser retenida en el material para soportar la organización estructural de la celulosa en las partículas, por ejemplo proporcionando una red adicional. Tales redes de hemicelulosa mantendrían las fibras celulósicas juntas,
40 proporcionando así integridad y resistencia estructural a la partícula de celulosa.

[0025] La presente invención proporciona el uso del material a base de celulosa particulada como un agente de estructuración en productos de cuidado personal y detergente líquidos al igual que los correspondientes productos de cuidado personal y detergente líquidos. Estos y otros aspectos de la invención se harán evidentes basándose en
45 la siguiente descripción detallada y los ejemplos anexos.

Descripción detallada de la invención

50 [0026] Por lo tanto, un aspecto de la invención se refiere a un detergente o productos de cuidado personal líquidos tal y como se define en las reivindicaciones.

[0027] Conforme a la invención, el material de celulosa particulada contiene, en peso en seco de dicho material de celulosa particulada, al menos 70% de celulosa, 0,5-10% de pectina y al menos 1-15% de hemicelulosa, y el material particulado tiene una dimensión media de partícula principal ponderada en volumen dentro del intervalo de
55 25-75 μm , preferiblemente del intervalo de 35-65 μm , según se mide por difracción de luz láser.

[0028] Las paredes celulares parenquimales contienen paredes celulares relativamente finas (en comparación con las paredes celulares secundarias) que están unidas entre sí por la pectina. Las paredes celulares secundarias son mucho más espesas que las células parenquimales y están unidas entre sí con la lignina. Esta terminología se entiende bien en la técnica. Los polisacáridos típicamente pueden componer 90% o más de las paredes celulares vegetales primarias, celulosa, hemicelulosas y pectinas son los constituyentes principales. La morfología precisa y la composición (química) de las paredes celulares parenquimales pueden variar considerablemente de una especie a otra. La celulosa parenquimal conforme a la invención se obtiene preferiblemente a partir de la remolacha azucarera, por ejemplo como un subproducto de la producción de sacarosa.
60
65

[0029] El material de celulosa particulada usado de acuerdo con esta invención contiene partículas de estructura, forma y tamaño específicos, como se ha explicado aquí antes. Típicamente el material contiene partículas que tienen la forma de plaquetas que comprenden estructuras de celulosa parenquimal o redes. Se prefiere que la distribución del tamaño del material en partículas esté dentro de determinados límites. Cuando la distribución se mide con un analizador de tamaño de partícula de dispersión de luz láser, tal como el Malvern Mastersizer u otro instrumento de igual o mejor sensibilidad, los datos de diámetro se presentan preferiblemente como una distribución en volumen. Por lo tanto, la media indicada para una población de partículas será ponderada en volumen, con alrededor de una mitad de las partículas, sobre una base de volumen, con diámetros menores que el diámetro medio para la población. Típicamente, la dimensión principal media de las partículas de la composición de celulosa parenquimal está en el intervalo de 25-75 μm . Más preferiblemente la dimensión principal media de las partículas de la composición de celulosa parenquimal está en el intervalo de 35-65 μm . Típicamente al menos 90%, en una base en volumen, de las partículas tiene un diámetro menor de 120 μm , más preferiblemente menor de 110 μm , más preferiblemente menor de 100 μm . Preferiblemente, el material de celulosa particulada tiene una dimensión menor media ponderada por volumen mayor de 0,5 μm , preferiblemente mayor de 1 μm .

[0030] El término "celulosa" como se utiliza en este caso se refiere a polisacáridos de cadena larga homogéneos compuestos por unidades de monómero de β -D-glucosa, de la fórmula $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, y derivados de los mismos, normalmente encontrados en las paredes celulares vegetales en combinación con lignina y cualquier hemicelulosa. La celulosa parenquimal de esta invención se puede obtener a partir de una variedad de fuentes vegetales que contienen paredes celulares parenquimales. La pared celular parenquimal, que también se puede denominar "pared celular primaria", se refiere al tejido blando o suculento, que es el tipo de pared celular más abundante en las plantas comestibles. Preferiblemente el material de celulosa particulada comprende, en peso en seco, al menos 70% en peso, preferiblemente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso de celulosa.

[0031] Las composiciones de esta invención se caracterizan por el hecho de que la mayoría del material de celulosa está presente en forma de partículas que son diferentes de la celulosa nanofibrilada descrita en el estado de la técnica donde las nanofibrillas de celulosa no están sustancialmente desenredadas, como se ha discutido antes. Preferiblemente, menos del 10%, o más preferiblemente menos del 1% o menos del 0,1% en peso en seco de la celulosa de la composición está en forma de celulosa nanofibrilada. Esto es ventajoso ya que la celulosa nanofibrilada afecta negativamente a la redispersabilidad del material, como se ha indicado aquí antes. Por "nanofibrillas" nos referimos a las fibrillas que constituyen las fibras de celulosa, que tienen típicamente una anchura en el intervalo del nanómetro y una longitud de entre hasta 20 μm . La nomenclatura usada en el campo en las últimas décadas ha sido algo inconsistente en cuanto a que los términos "microfibrilla" y "nanofibrilla" se han usado para indicar el mismo material. En el contexto de esta invención, los dos términos se cree que son completamente intercambiables.

[0032] El material de celulosa parenquimal vegetal que se usa de acuerdo con la invención ha sido tratado, modificado y/o algunos componentes se pueden haber retirado pero la celulosa no se ha descompuestos en microfibrillas individuales en ningún momento, perdiendo así la estructura de secciones de pared celular vegetal.

[0033] Tal como se ha mencionado anteriormente, el material de celulosa usado de acuerdo con esta invención tiene un contenido de pectina reducido, en comparación con el material de pared celular parenquimal del que se deriva. La eliminación de parte de la pectina se cree que da como resultado termoestabilidad mejorada. El término "pectina" como se utiliza en este caso se refiere a una clase de polisacáridos heterogéneos de pared celular vegetal que se pueden extraer mediante el tratamiento con ácidos y agentes quelantes. Típicamente, 70- 80% de la pectina se encuentra como una cadena lineal de monómeros de ácido D-galacturónico α -(1-4)-enlazado. La fracción RG-I menor de pectina está compuesta por ácido galacturónico (1-4)-enlazado alternante y L-ramnosa (1-2)-enlazada, con ramificación de arabinogalactano sustancial emanando desde el residuo de L-ramnosa. Otros monosacáridos, tales como D-fucosa, D-xilosa, apiosa, ácido acérico, Kdo, Dha, 2-O-metil-D-fucosa, y 2-O-metil-D-xilosa, se encuentran bien en la fracción RG-II de pectina (<2%), o como constituyentes menores en la fracción RG-I.

[0034] Se prefiere que el material de celulosa particulada usado de acuerdo con la invención comprenda menos del 5% en peso de pectina, por peso en seco del material de celulosa particulada, más preferiblemente menos del 2,5% en peso. La presencia de al menos alguna pectina en el material de celulosa es sin embargo deseada. Sin querer estar limitado por ninguna teoría, se supone que la pectina desempeña un papel en las interacciones electroestáticas entre partículas contenidas en el material y/o en el apoyo de la red/estructura de la celulosa. Por lo tanto, se prefiere que el material de celulosa particulada contenga al menos 0,5% en peso de pectina por peso en seco del material de celulosa particulada, más preferiblemente al menos 1% en peso.

[0035] Tal como se ha mencionado anteriormente, el material de celulosa usado de acuerdo con esta invención tiene un determinado contenido mínimo de hemicelulosa. El término "hemicelulosa" se refiere a una clase de polisacáridos de pared celular vegetal que pueden ser cualquiera de los diferentes homo- o heteropolímeros. Ejemplos típicos de los mismos incluyen xilano, arabinano xiloglucano, arabinoxilano, arabinogalactano, glucuronoxilano, glucomanano y galactomanano. Componentes monoméricos de hemicelulosa incluyen, pero de forma no limitativa: D-galactosa, L-galactosa, D-manosa, L-ramnosa, L-fucosa, D-xilosa, L-arabinosa, y ácido D-glucurónico. Esta clase de polisacáridos se encuentra en casi todas las paredes celulares junto con la celulosa. La hemicelulosa es inferior en

5 peso molecular que la celulosa y no pueden ser extraída por agua caliente o agentes quelantes, pero se puede extraer por álcali acuoso. Cadenas poliméricas de hemicelulosa enlazan a pectina y celulosa en una red de fibras reticuladas que forman las paredes celulares de la mayoría de las células vegetales. Sin querer estar limitado por ninguna teoría, se supone que la presencia de al menos alguna hemicelulosa es importante para la organización estructural de las fibras que forman el material particulado. Preferiblemente el material de celulosa particulada comprende, por peso en seco del material de celulosa particulada, 1-15% en peso de hemicelulosa, más preferiblemente 1-10% en peso de hemicelulosa, de la forma más preferible 1-5% en peso de hemicelulosa.

10 [0036] La composición de celulosa parenquimal usada de acuerdo con esta invención típicamente puede comprender otros materiales además del material de celulosa particulada, como entenderán los expertos en la técnica. Tales otros materiales pueden incluir, por ejemplo, restos de (el tratamiento de) la fuente de pared celular vegetal cruda (diferente del material de celulosa particulada de la invención) y cualquier tipo de aditivo, excipiente, material portador, etc., añadido con vistas a la forma, apariencia y/o aplicación deseada de la composición.

15 [0037] Las composiciones usadas de acuerdo con esta invención, típicamente pueden tomar la forma de un material tipo suspensión acuosa o pasta que comprende material de celulosa particulada dispersado en el mismo de esta invención. En una forma de realización, se proporciona una dispersión tipo sólido blando acuoso que comprende al menos 10% de material de celulosa particulada (en la base de peso sólido). La composición puede comprender al menos 20% de material de celulosa particulada (en la base de peso sólido). La composición puede comprender al menos 30% de material de celulosa particulada (en la base de peso sólido). En el contexto de esta invención, estas dispersiones concentradas también se pueden denominar agentes de estructuración. Estos agentes de estructuración se pueden añadir en cantidades determinadas a sistemas de surfactante en medios acuosos para producir composiciones de surfactante estructuradas.

25 [0038] Un material de celulosa particulada como se describe aquí anteriormente se puede obtener utilizando un proceso específico, este proceso implica un paso de tratamiento de álcali moderado para hidrolizar el material de pared celular seguido de un proceso de homogeneización intensa que sin embargo no resulta en el completo desenredando del material en sus nanofibrillas individuales.

30 [0039] Método de preparación de una composición de celulosa parenquimal como se describe en lo anterior, dicho método comprende las etapas de:

- a) proporcionar una célula de parénquima que contiene pulpa vegetal;
- 35 b) someter la célula de parénquima que contiene pulpa vegetal a tratamiento químico y/o enzimático dando como resultado degradación parcial y/o extracción de pectina y hemicelulosa, donde la mezcla se puede homogeneizar una vez o varias veces aplicando baja estrés de cizalladura durante y/o después de dicho tratamiento químico y enzimático;
- c) someter el material resultante de la etapa b) a un proceso de alta cizalladura, donde el tamaño de partícula del material de celulosa se reduce para producir un material en partículas que tenga una dimensión principal media ponderada por volumen en el intervalo de 25-75 μm , según se mide por difracción de láser;
- 40 d) eliminar el líquido de la masa obtenida en la etapa c).

45 [0040] La célula de parénquima que contiene pulpa vegetal usada como materia prima típicamente comprende un lodo acuoso que comprende materiales vegetales molidos y/o cortados, que frecuentemente se pueden derivar de corrientes de residuos de otros procesos, en particular pulpa de remolacha azucarera.

50 [0041] Se prefiere particularmente el uso de pulpa de remolacha azucarera fresca, prensada de la que los azúcares se han extraído y que tiene un contenido en sustancias secas de 10-50% en peso, preferiblemente 20-30% en peso, por ejemplo aproximadamente 25% en peso. La pulpa de la remolacha azucarera es el residuo de la producción de la industria de la remolacha azucarera. Más específicamente, la pulpa de la remolacha azucarera es el residuo de la remolacha azucarera después de la extracción de la sacarosa de la misma. Los procesadores de remolacha azucarera normalmente secan la pulpa. La pulpa de la remolacha azucarera seca se puede denominar "jirones de remolacha azucarera". Adicionalmente, la pulpa o los jirones de remolacha azucarera seca se pueden formar y comprimir para producir "bolitas de remolacha azucarera". Estos materiales se pueden usar todos como la materia prima, en cuyo caso la etapa a) comprenderá la suspensión del material de pulpa de remolacha azucarera seca en un líquido acuoso, típicamente para los contenidos sólidos secos mencionados anteriormente. Preferiblemente sin embargo, la pulpa de remolacha azucarera húmeda fresca se usa como materia prima.

60 [0042] Otra materia prima preferida es la pulpa de remolacha azucarera ensilada. Como se utiliza en este caso, el término "ensilar" se refiere a la conservación en un estado húmedo de materiales vegetales como resultado de la acidificación provocada por la fermentación anaeróbica de carbohidratos presentes en los materiales que se están tratando. El ensilaje se realiza según métodos conocidos con pulpas que preferiblemente contienen de 15 a 35% de sustancia seca. El ensilaje de remolachas azucareras se continúa hasta que el pH es al menos menor de 5 y mayor de 3,5. (Véase la US 6.074.856). Se conoce que las pulpas de remolacha prensadas se pueden ensilar para protegerlas de la descomposición no deseada. Este proceso se usa más frecuentemente para proteger este producto perecedero, la otra alternativa es el secado al 90% de sustancia seca. Este secado tiene la desventaja de

ser muy intensivo en energía. El proceso de fermentación comienza de forma espontánea bajo condiciones anaeróbicas con las bacterias de ácido láctico presentes. Estos microorganismos convierten la sacarosa residual de la pulpa de remolacha prensada en ácido láctico, causando una bajada en el pH y por lo tanto manteniendo la estructura de la pulpa de remolacha.

5 [0043] En una forma de realización, la célula de parénquima que contiene pulpa vegetal se lava en una lavadora de flotación antes de realizar el tratamiento químico o enzimático, para eliminar la arena y las partículas de arcilla y, en el caso de que se use pulpa de la remolacha azucarera ensilada como materia prima, para eliminar los ácidos solubles.

10 [0044] El tratamiento químico y/o enzimático produce la degradación y/o extracción de al menos una parte de la pectina y las hemicelulosas presentes en la célula de parénquima que contiene pulpa vegetal, típicamente en monosacáridos, disacáridos y/o oligosacáridos. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, la presencia de al menos alguna pectina no degradada, tal como al menos 0,5% en peso, y alguna hemicelulosa no degradada, tal como 1-15% en peso, se prefiere. Por lo tanto, la etapa b) típicamente comprende degradación parcial y/o extracción de la pectina y la hemicelulosa, preferiblemente hasta el punto de al menos 0,5% en peso de pectina y al menos 1% en peso de residuo de hemicelulosa. Está en las capacidades rutinarias de los expertos en la técnica determinar las combinaciones apropiadas de condiciones de reacción y tiempo para realizar la misma.

20 [0045] El término monosacárido como se utiliza en este caso tiene su significado científico normal y se refiere a una unidad de carbohidrato monomérico. El término disacárido como se utiliza en este caso tiene su significado científico normal y se refiere a un carbohidrato de dos monosacáridos ligados de manera covalente. El término oligosacárido, como se utiliza en este caso, tiene su significado científico normal y se refiere a un carbohidrato de tres a diez monosacáridos ligados de manera covalente.

25 [0046] Preferiblemente, el tratamiento químico tal y como se menciona en la etapa b) del método anteriormente mencionado comprende:

- 30 i) mezclar la célula de parénquima que contiene pulpa vegetal con un 0,1-1,0 M de hidróxido de metal alcalino, preferiblemente 0,3-0,7 M de hidróxido de metal alcalino; y
ii) calentar la mezcla de célula de parénquima que contiene pulpa vegetal e hidróxido de metal alcalino a una temperatura en el intervalo de 80-120 °C durante un periodo de al menos 10 minutos, preferiblemente al menos 20 minutos, más preferiblemente al menos 30 minutos.

35 [0047] El uso de hidróxidos de metal alcalino, especialmente hidróxido sódico, en el método anterior, es necesario para eliminar la pectina y las hemicelulosas de la celulosa hasta el límite deseado. El hidróxido de metal alcalino puede ser hidróxido de sodio. El hidróxido de metal alcalino puede ser hidróxido de potasio. El hidróxido de metal alcalino puede ser a una concentración de al menos 0,2 M, al menos 0,3 M, o al menos 0,4 M. El hidróxido de metal alcalino, preferiblemente está a menos de 0,9 M, menos de 0,8 M, menos de 0,7 M o menos de 0,6 M.

40 [0048] El uso de temperaturas relativamente bajas en el presente procedimiento químico permite que la pulpa de material vegetal se procese con el uso de menos energía y por lo tanto a un coste inferior que los métodos conocidos en la técnica utilizando temperaturas más altas. Además, el uso de bajas temperaturas y presiones asegura que se produce el mínimo de nanofibras de celulosa. Las nanofibras de celulosa afectan a la viscosidad de la composición y hacen más difícil rehidratar la composición después de la deshidratación. La pulpa de material vegetal se puede calentar hasta al menos 80°C. Preferiblemente, la pulpa de material vegetal se calienta hasta al menos 90°C. Preferiblemente, la pulpa de material vegetal se calienta menos de 120 °C, preferiblemente menos de 100°C. Como será apreciado por expertos en la técnica, el uso de temperaturas más altas, en los rangos indicados, reducirá los tiempos de tratamiento y viceversa. Es un tema de optimización rutinaria encontrar el conjunto adecuado de condiciones en una situación dada. Como se ha mencionado anteriormente, la temperatura de calentamiento está típicamente en el intervalo de 80-120°C durante al menos 10 minutos, preferiblemente al menos 20 minutos, más preferiblemente al menos 30 minutos. Si la temperatura de calentamiento en la etapa ii) está entre 80-100 °C, el tiempo de calentamiento puede ser al menos 120 minutos. Preferiblemente, la etapa ii) comprende el calentamiento de la mezcla a una temperatura de 90-100 °C durante 120-240 minutos, por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 95 °C durante 180 minutos. En otra forma de realización de la invención, la mezcla se calienta por encima de 100 °C, en cuyo caso el tiempo de calentamiento puede ser considerablemente más corto. En una forma de realización preferida de la etapa ii) de la presente invención comprende el calentamiento de la mezcla a una temperatura de 110-120 °C durante 10-50 minutos, preferiblemente 10-30 minutos.

60 [0049] Preferiblemente o adicionalmente, al menos una parte de la pectina y las hemicelulosas se pueden degradar por tratamiento de la pulpa vegetal con enzimas adecuadas. Preferiblemente, se usa una combinación de enzimas, aunque también puede ser posible enriquecer la preparación enzimática con una o más enzimas específicas para obtener un resultado óptimo. Generalmente se usa una combinación enzimática con una actividad de celulasa baja con respecto a la actividad pectinolítica y hemicelulolítica. En una forma de realización preferida de la presente

invención, tal combinación de enzimas tiene las actividades siguientes, expresadas como porcentaje de la actividad total de la combinación:

- 5 • Actividad de celulasa de 0-10%;
- Actividad pectinolítica de 50 - 80%; y
- Actividad de hemicelulasa de al menos 20- 40%

10 [0050] Los tratamientos enzimáticos se realizan generalmente bajo condiciones moderadas, por ejemplo a pH 3,5-5 y a 35-50°C, típicamente durante 16-48 horas, utilizando una actividad enzimática de por ejemplo 65.000-150.000 unidades / kg de sustrato (materia seca). Está en las capacidades rutinarias de los expertos en la técnica determinar las combinaciones apropiadas de los parámetros para alcanzar el índice deseado y el límite de degradación de pectina y de hemicelulosa.

15 [0051] Antes, durante o después de la etapa b) la mezcla se homogeniza preferiblemente una vez o varias veces aplicando baja fuerza de cizalladura. La fuerza de cizalladura baja se puede aplicar utilizando métodos estándar y equipos conocidos por los expertos en la técnica, tales como mezcladores o licuadoras convencionales. Preferiblemente, la etapa de homogenización a baja cizalladura se realiza durante al menos 5 minutos, preferiblemente al menos 10 minutos, preferiblemente al menos 20 minutos. La mezcla a baja cizalladura típicamente se realiza al menos una vez durante la etapa b), preferiblemente al menos dos veces, más preferiblemente al menos tres veces. En una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de baja cizalladura se realiza durante al menos un cuarto de la duración total de etapa b), preferiblemente al menos un tercio del tiempo total de la etapa b), más preferiblemente al menos la mitad del tiempo. Resulta ventajoso homogenizar a baja cizalladura en esta fase, dado que ayuda a fragmentar la pulpa en células individuales, que se fragmentan luego sucesivamente, durante el tratamiento de la fase c), en las plaquetas de celulosa.

25 [0052] La etapa c) implica típicamente tratamiento de alta cizalladura de la masa resultante de la etapa b), que típicamente generará plaquetas de celulosa que son por ejemplo menos de la mitad del tamaño de las células originales, preferiblemente menos de un tercio del tamaño de las células originales. Tal como se ha mencionado anteriormente, es importante retener parte de la estructura en las partículas de celulosa para asegurar que la composición proporcione las características ventajosas descritas aquí. Como será entendido de lo anteriormente mencionado, el tratamiento durante la etapa d) debería no dar como resultado el desenredado completo o sustancial de las nanofibrillas.

35 [0053] El proceso para obtener las características de tamaño de partícula deseadas del material de celulosa en la etapa c) no está limitado particularmente y los expertos en la técnica conocen muchos métodos adecuados. Ejemplos de técnicas de reducción de tamaño adecuadas incluyen molienda, trituración o microfluidificación. Adecuadamente, el proceso se realiza como procesos en húmedo, típicamente sometiendo el líquido acuoso de la etapa b), que puede por ejemplo contener de 1 a 50% de material celulósico, a molienda, trituración, microfluidificación o similar. Los métodos de molienda preferidos incluyen: molienda usando palas de agitación tales como palas rotatorias unidireccionales, rotatorias multieje, inversas recíprocas, de movimiento vertical, de movimiento rotatorio y vertical y de agitación del sistema de línea de conducto, tales como mezcladoras portátiles, mezcladoras de sólidos y mezcladoras laterales; molienda de agitación de sistema de chorro usando por ejemplo mezcladoras de línea; molienda usando homogenizadores de alta cizalladura; molienda usando homogenizadores de alta presión, homogenizadores ultrasónicos o similares; molienda de sistema de extrusión giratoria usando amasadoras; y molienda combinando consolidación con cizalladura, tal como molinos de rodillo, molinos de bola, molinos de bola vibratoria y molinos de esferas.

45 Un método de trituración adecuado incluye la trituración con sistema de pantalla usando por ejemplo molinos de pantalla y molinos de martillo; la trituración con sistema de pantalla de cizalladura por rotación de cuchilla usando por ejemplo molinos de flash; trituración con sistema de chorro de aire usando por ejemplo molinos de chorro; la trituración combinando consolidación con cizalladura, usando por ejemplo molinos de rodillo, molinos de bolas, molinos de bolas vibratorias, y molinos de microesferas; y un método de trituración con sistema de cuchilla de agitación. Estos métodos se pueden utilizar solos o en combinación. Los ejemplos más preferidos de equipamiento de alta cizalladura para su uso en la etapa c) incluyen molinillos de fricción, tales como el Masuko supermasscolloider; homogenizadores de alta presión, tal como un homogenizador Gaulin, mezcladores de alta cizalladura, tal como el Silverson tipo FX; homogenizador en línea, tal como el homogenizador en línea Silverson o Suprator; y microfluidizadores. El uso de este equipo para obtener las propiedades de partícula requeridas por esta invención es una cuestión de rutina para los expertos en la técnica. Los métodos descritos anteriormente se pueden utilizar solos o en combinación para realizar la reducción de tamaño deseada.

60 [0054] En una forma de realización preferida, el calentamiento se interrumpe después de la etapa c) y la masa se puede dejar enfriar entre las etapas c) y d) o se puede transferir al homogenizador directamente, donde ningún calentamiento adicional tiene lugar. En una forma de realización preferida, la etapa c) se realiza a temperatura ambiente.

[0055] Preferiblemente, el tamaño de partícula de la celulosa se reduce antes y se realiza una separación basándose en el tamaño de partícula posteriormente. Ejemplos de técnicas de separación útiles son la clasificación y la separación por criba utilizando un ciclón o centrífugo.

5 [0056] El objetivo de la eliminación del agua durante la etapa d) es principalmente eliminar una fracción sustancial de materia orgánica disuelta al igual que una fracción de materia orgánica dispersa no deseada, es decir, que tiene un tamaño de partícula bien por debajo del intervalo de tamaño de partícula del material de celulosa particulada.

10 [0057] En vista del primer objetivo, se prefiere no utilizar métodos que dependan de la evaporación, como se entenderá, dado que esto no eliminará cualquiera de las sales disueltas, pectina, proteínas, etc., que son exactamente los componentes que se tienen que lavar en este paso. Preferiblemente, la etapa d) no comprende un paso de secado, tal como evaporación, secado al vacío, liofilización, secado por pulverización, etc. En una forma de realización preferida, la masa se puede someter a microfiltración, diálisis, prensado o decantación centrífuga.

15 [0058] Como será entendido por los expertos en la técnica, es posible incorporar múltiples etapas de tratamiento para conseguir resultados óptimos. Por ejemplo, se prevé una forma de realización donde la etapa d) comprende someter la mezcla a microfiltración, diálisis o decantación centrífuga, o similar, seguido de un paso del prensado de la composición.

20 [0059] Como será entendido por los expertos en la técnica, la etapa d) también puede comprender la adición posterior de agua o líquido seguido de un paso adicional de eliminación del líquido, por ejemplo utilizando los métodos descritos anteriormente, para dar como resultado un ciclo de lavado adicional. Este paso se puede repetir tantas veces como se desee para conseguir un grado mayor de pureza.

25 [0060] Preferiblemente, después de la etapa d), la composición se añade a un medio acuoso y las partículas de celulosa de la composición se rehidratan y se suspenden uniformemente en el medio acuoso bajo mezcla de baja cizalladura. La rehidratación bajo mezcla de baja cizalladura asegura que el coste de energía para rehidratar es bajo y que las plaquetas de celulosa no se dañan, o que una proporción significativa de las plaquetas de celulosa no se daña durante el proceso de mezcla.

30 [0061] Unas vez que las composiciones que comprenden el material de celulosa particulada han sido producidas, suele ser deseable aumentar la concentración del material de celulosa para reducir el volumen de la composición y así por ejemplo reducir los costes de almacenamiento y de transporte. Por consiguiente, el método produce una composición de plaquetas de celulosa que se concentra en al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 10% en peso, de sólidos que se pueden añadir luego en pequeñas cantidades a medios acuosos que comprenden sistemas surfactantes para proporcionar estructura distintiva. Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición se puede redispersar en medios acuosos con mezcla de baja cizalladura. Por ejemplo, la composición se puede rehidratar y redispersar en medios acuosos utilizando un agitador con paletas que giran a una velocidad de punta de 1,3 m/s.

40 [0062] Un aspecto de la invención se refiere al uso del material de celulosa particulada según se obtiene por cualquiera de los métodos descritos aquí.

45 [0063] Siempre que en este documento se hace referencia al "material de celulosa particulada", se refiere al producto según se describe en este caso basándose en las características estructurales/químicas al igual que a los productos obtenibles por el proceso descrito aquí, que pueden ser los mismos productos o diferentes.

50 [0064] La presente invención se refiere a productos de detergente y productos de cuidado personal líquidos, tal y como se definen en las reivindicaciones, que comprenden el material de celulosa parenquimal particulada como se describe en este caso como un agente de estructuración externa. La invención no está particularmente limitada con respecto al tipo de productos de detergente; el material de celulosa parenquimal particulada de la invención se puede aplicar ventajosamente a productos de detergente para la ropa, detergentes de lavado de la vajilla a máquina y a mano, agentes de limpieza de superficies duras líquidos, detergentes industriales y productos de limpieza y productos de higiene personal. Como será entendido por los expertos en la técnica, la composición exacta dependerá del tipo de producto y las propiedades específicas deseadas.

55 [0065] Por lo tanto, la invención proporciona productos de detergente y productos de cuidado personal líquidos que comprenden (a) medio acuoso; (b) un sistema de surfactante; y (c) agente de estructuración externa; donde dicho agente de estructuración externa es o comprende el material de celulosa particulada como se describe en cualquiera de lo anteriormente mencionado. En una forma de realización particularmente preferida de la invención, se proporciona tal producto de detergente líquido o producto de cuidado personal líquido que comprende: (a) un medio acuoso; (b) 0,1-70% (p/p) de un sistema surfactante; y (c) 0,05-2,5% (p/p) de agente de estructuración externa. En una forma de realización aún más preferida de la invención, se proporciona tal producto de detergente líquido o producto de cuidado personal líquido que comprende o consiste en: (a) un medio acuoso; (b) 0,1-70% (p/p) de un sistema surfactante; (c) 0,01-5 (p/p)% de un agente de estructuración externa; y (d) 0-25% (p/p) de ingredientes adyuvantes.

[0066] Como se utiliza en este caso, el término "agente de estructuración externa" se refiere a cualquier material que se añada a la composición de surfactante líquido con el fin primario de aportar beneficios reológicos y de estructuración. Un agente de estructuración externa no aportará en sí mismo ningún beneficio de limpieza significativo. Como tal, un agente de estructuración externa es diferente de los ingredientes de detergente que también alteran o afectan a la reología matricial pero se agregan principalmente para proporcionar algún otro beneficio, especialmente para proporcionar beneficios de limpieza significativos. Tales ingredientes detergentes pueden ser genéricamente denominados en este caso como "agentes de estructuración interna".

[0067] El agente de estructuración externa conforme a la presente invención comprende o consiste en el material de celulosa particulada de esta invención. Como será entendido de lo anteriormente mencionado, el material de celulosa particulada de esta invención como tal se puede proporcionar en varias formas diluidas o concentradas pero típicamente siempre tiene un determinado contenido de agua. Como será entendido por los expertos en la técnica, cantidades relativas y absolutas del material de celulosa particulada en los productos líquidos de esta invención, como aparece aquí, se refieren al el peso de sustancia seca del material de celulosa particulada, a menos que se indique lo contrario.

[0068] El contenido de agente de estructuración externa en los productos líquidos de la invención puede variar dentro de una amplia gama. Ventajosamente, el producto líquido de la invención comprende al menos 0,01% (p/p), más preferiblemente al menos 0,05% (p/p), más preferiblemente al menos 0,1% (p/p), o al menos 0,2% (p/p), o al menos 0,3% (p/p), o al menos 0,4% (p/p), o al menos 0,5% (p/p) de agente de estructuración externa. Ventajosamente, el producto líquido de la invención comprende hasta 5% (p/p), más preferiblemente hasta 2,5% (p/p), más preferiblemente hasta 2% (p/p), de la forma más preferible hasta 1,5% (p/p), hasta 1,2% (p/p), hasta 1,1% (p/p), hasta 1,0% (p/p), hasta 0,9% (p/p), hasta 0,8% (p/p), hasta 0,7% (p/p) o hasta 0,6% (p/p) de agente de estructuración externa.

[0069] En una forma de realización, el sistema de estructuración externa comprende además agentes de estructuración adicional tales como materiales hidroxilo-funcionales cristalinos no poliméricos, agentes de estructuración polimérica, y sus mezclas derivadas. Un agente de estructuración adicional adecuado comprende un material hidroxilo-funcional no polimérico cristalino, que forma sistemas de estructuración tipo hebra en toda la matriz líquida cuando se cristalizan en la matriz *in situ*. Tales materiales se pueden caracterizar generalmente como ácidos grasos que contienen hidroxilo, ésteres grasos o ceras grasas cristalinos. Otros tipos de agentes de estructuración orgánica, además de los agentes de estructuración que contienen hidroxilo cristalinos no poliméricos descritos anteriormente se pueden utilizar en los productos líquidos de esta invención. Materiales poliméricos que proporcionarán capacidades de adelgazamiento por cizalladura a la matriz líquida también se pueden emplear. Agentes de estructuración polimérica adecuados incluyen los del tipo derivativo de poliácrilato, polisacárido, polisacárido. Derivados de polisacáridos típicamente usados como agentes de estructuración comprenden materiales de goma polimérica. Tales gomas incluyen pectina, alginato, arabinogalactano (goma arábiga), carragenina, goma gellan, goma xantana y goma guar.

[0070] Se ha descubierto de manera importante que el sistema de estructuración externa de la presente invención proporciona beneficios reológicos suficientes, tales como suspensión de esferas y capacidades de adelgazamiento por cizalladura, sin contar con ingredientes estructurantes más allá del material de celulosa particulada de esta invención. Por lo tanto, en una forma de realización, el agente de estructuración externa consiste totalmente en el material de celulosa particulada de esta invención. Ventajosamente, el producto de detergente líquido o producto de cuidado personal líquido de la invención comprende al menos 0,01% (p/p), más preferiblemente al menos 0,05% (p/p), más preferiblemente al menos 0,1% (p/p), o al menos 0,2% (p/p), o al menos 0,3% (p/p), o al menos 0,4% (p/p), o al menos 0,5% (p/p) del material de celulosa particulada de la invención. Ventajosamente, el producto líquido de la invención comprende hasta 5% (p/p), más preferiblemente hasta 2,5% (p/p), más preferiblemente hasta 2% (p/p), de la forma más preferible hasta 1,5% (p/p), hasta 1,2% (p/p), hasta 1,1% (p/p), hasta 1,0% (p/p), hasta 0,9% (p/p), hasta 0,8% (p/p), hasta 0,7% (p/p) o hasta 0,6% (p/p) del material de celulosa particulada de la invención.

[0071] En una forma de realización de la invención, el producto de detergente líquido no contiene agentes de estructuración externa diferentes del material de celulosa particulada de esta invención.

[0072] Además, en una forma de realización de la invención, el producto de detergente líquido o producto de cuidado personal líquido comprende menos del 0,05% (p/p) de celulosa bacteriana. En una forma de realización preferida de la invención, el producto de detergente líquido o producto de cuidado personal líquido comprende menos del 0,025% (p/p) de celulosa bacteriana, más preferiblemente menos del 0,01% (p/p). De la forma más preferible, el producto de detergente líquido de la invención está sustancialmente o totalmente desprovisto de celulosa bacteriana.

[0073] Además, en una forma de realización de la invención, el producto de detergente líquido o producto de cuidado personal líquido comprende menos del 0,001% (p/p) de fibras cítricas. En una forma de realización preferida de la invención, el producto de detergente líquido o producto de cuidado personal líquido comprende menos del 0,0005% (p/p) de fibras cítricas, más preferiblemente menos del 0,00025% (p/p). De la forma más preferible, el producto de detergente líquido de la invención está sustancialmente o totalmente desprovisto de fibras cítricas.

[0074] Además, en una forma de realización de la invención, el producto de detergente líquido o producto de cuidado personal líquido comprende menos del 0,05% (p/p) de polímero soluble en agua o polímeros que tienen un peso molecular de 100-1.000.000. En una forma de realización preferida de la invención, el producto de detergente líquido o producto de cuidado personal líquido comprende menos del 0,025% (p/p) de tales polímeros hidrosolubles, más preferiblemente menos del 0,01% (p/p). De la forma más preferible, el producto de detergente líquido de la invención está sustancialmente o totalmente desprovisto de tales polímeros hidrosolubles.

[0075] Conforme a esta invención, el sistema surfactante puede ser un surfactante o combinación de surfactantes, típicamente seleccionado del grupo que consiste en surfactantes aniónicos, surfactantes catiónicos, surfactantes no iónicos, surfactantes anfotéricos y surfactivos bipolares. El sistema surfactante se selecciona basado en la aplicación deseada. Los surfactantes adecuados incluyen cualquier surfactante convencional conocido para su uso en productos detergentes. Surfactantes que proporcionan algún beneficio de estructuración y de modificación de reología constituyen agentes de estructuración interna y, como tales, son diferentes de los agentes de estructuración externa y no están abarcados por el término agente de estructuración externa.

[0076] El contenido del sistema surfactante en el producto de detergente líquido o producto de cuidado personal líquido puede variar dentro de una gama amplia. Ventajosamente, el producto de detergente líquido o producto de cuidado personal líquido de la invención comprende al menos 0,1% (p/p), más preferiblemente al menos 0,5% (p/p), más preferiblemente al menos 1% (p/p), de la forma más preferible al menos 2,5% (p/p), al menos 5% (p/p) o al menos 10% (p/p) de sistema surfactante. Ventajosamente, el producto de detergente líquido o producto de cuidado personal líquido de la invención comprende hasta 70% (p/p), más preferiblemente hasta 50% (p/p), más preferiblemente hasta 40% (p/p), de la forma más preferible hasta 35% (p/p), hasta 30% (p/p), hasta 25% (p/p), hasta 20% (p/p) o hasta 15% (p/p) de sistema surfactante.

[0077] En una forma de realización, el producto de detergente líquido o producto de cuidado personal líquido comprende una proporción en peso de sistema surfactante a estructurante externo en el intervalo de 1:1 a 5000:1, preferiblemente de 100:1 a 2000:1, preferiblemente de 500:1 a 1000:1. De manera importante, aunque las cantidades de tanto el estructurante externo como los surfactantes pueden variar, la presente invención es capaz de proporcionar capacidades de adelgazamiento por cizalladura adecuadas y tensión de fluencia con cantidades más altas de estructurante externo a sistema surfactante, tal como mayores de 1000:1.

[0078] Los surfactantes aniónicos adecuados incluyen los ácidos alquilsulfónicos, ácidos alquilbencenosulfónicos, alquilsulfatos etoxilados y sus sales, al igual que materiales de alquilsulfato alcoxilados o no alcoxilados. En una forma de realización, el surfactante aniónico comprende una sal de metal alcalino de ácidos alquilbencenosulfónicos C_{10-16} , preferiblemente ácidos alquilbencenosulfónicos C_{11-14} . En una forma de realización, el grupo alquilo es lineal y tales alquilbencenosulfonatos lineales son conocidos como "LAS". Los alquilbencenosulfonatos, y particularmente LAS, se conocen en la técnica. Otros surfactantes aniónicos adecuados incluyen: alquilbencenosulfonatos de cadena recta lineal de sodio y de potasio en los que el número medio de átomos de carbono en el grupo alquilo es de 11 a 14. LAS de sodio $C_{11}-C_{14}$ por ejemplo, C_{12} , es un surfactante aniónico adecuado para su uso aquí. Otro surfactante aniónico adecuado comprende surfactantes de alquilsulfato etoxilado. Tales materiales, se conocen también como alquil éter sulfatos o alquilpolietoxilato sulfatos, son los que corresponden a la fórmula: $R'-O-(C_2H_4O)_n-SO_3M$; donde R' es un grupo alquilo C_8-C_{20} , n es de 1 a 20, y M es un catión formador de sal; alternativamente, R' es alquilo $C_{10}-C_{18}$, n es de 1 a 15, y M es sodio, potasio, amonio, alquilamonio o alcanolamonio. En otra forma de realización, R' es un $C_{12}-C_{16}$, n es de 1 a 6 y M es sodio. Los alquil éter sulfatos se usarán generalmente en la forma de mezclas que comprenden longitudes de cadenas R' que varían y grados que varían de etoxilación. Frecuentemente tales mezclas inevitablemente también contendrán algunos materiales de alquilsulfato no etoxilado, es decir, surfactantes de la fórmula anterior de alquilsulfato etoxilado donde $n = 0$. Alquilsulfatos no etoxilados también se pueden añadir separadamente a las composiciones de esta invención y usar como o en cualquier componente de surfactante aniónico que pueda estar presente. Surfactantes de alquil éter sulfato no alcoxilado, por ejemplo, no etoxilado, adecuados son los producidos por la sulfatación de alcoholes grasos más altos C_8-C_{20} . Surfactantes de alquil sulfato primario convencionales tienen la fórmula general de: $ROSO_3M+$, donde R es típicamente un grupo de hidrocarbilo lineal C_8-C_{20} , que puede ser de cadena lineal o cadena ramificada, y M es un catión hidrosolubilizante; alternativamente R es un alquilo $C_{10}-C_{15}$, y M es metal alcalino. En una forma de realización, R es $C_{12}-C_{14}$ y M es sodio. Una forma de realización proporciona un detergente líquido o producto de cuidado personal que comprende de 10% (p/p) a 35% (p/p) de un surfactante aniónico que comprende: sulfonatos de alquilbenceno lineal C_{10-16} , sulfatos de alquilpolietoxilato C_{8-20} que tienen de 1 a 20 moles de óxido de etileno, polietoxilatos alcohólicos C_{8-16} que tienen de 1 a 16 moles de óxido de etileno, y sus mezclas derivadas.

[0079] Donde el producto líquido de la invención es de cuidado personal (es decir champú o gel), el surfactante aniónico típicamente puede incluir: lauril sulfato de amonio, lauret sulfato de amonio, lauril sulfato de trietilamina, lauret sulfato de trietilamina, lauril sulfato de trietanolamina, lauret sulfato de trietanolamina, lauril sulfato de monoetanolamina, lauret sulfato de monoetanolamina, lauril sulfato de dietanolamina, lauret sulfato de dietanolamina, sulfato sódico de monoglicérido láurico, lauril sulfato de sodio, lauret sulfato de sodio, lauril sulfato de potasio, lauret sulfato de potasio, sarcosinato de laurilo sódico, sarcosinato de lauroilo sódico, sarcosinato de laurilo, sarcosinato de cocoilo, cocoil sulfato de amonio, lauroil sulfato de amonio, cocoil sulfato de sodio, lauroil sulfato de

sodio, cocoil sulfato de potasio, lauril sulfato de potasio, lauril sulfato de trietanolamina, lauril sulfato de trietanolamina, cocoil sulfato de monoetanolamina, lauril sulfato de monoetanolamina, tridecil bencenosulfonato de sodio, dodecibencenosulfonato de sodio y sus mezclas derivadas.

5 [0080] Surfactantes no iónicos adecuados incluyen cualquiera de los tipos de surfactantes no iónicos convencionales típicamente usados en composiciones de limpieza líquidas. Estos incluyen alcoholes grasos alcoxilados, polímeros en bloque (PO) de etilenóxido (EO)-propilenóxido, y surfactantes de óxido de amina. Adecuados para su uso en las composiciones de limpieza líquidas de la presente son los tensioactivos no iónicos que son normalmente líquidos. Los tensioactivos no iónicos adecuados para su uso aquí incluyen los tensioactivos no iónicos de alcoxilato alcohólico. Los alcoxilatos alcohólicos son materiales que corresponden a la fórmula general de: $R^1(C_mH_{2m}O)_nOH$, donde R^1 es un grupo alquilo C_8-C_{16} , m es de 2 a 4 y n varía de 2 a 12; alternativamente R^1 es un grupo alquilo, que puede ser primario o secundario, que contiene de 9 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 14 átomos de carbono. En otra forma de realización, los alcoholes grasos alcoxilados serán materiales etoxilados que contienen de 2 a 12, preferiblemente 3 a 10, fracciones de EO por molécula. Los materiales de alcohol graso alcoxilado útiles en las composiciones líquidas presentes frecuentemente tendrán un equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) que varía de 3 a 17, preferiblemente de 6 a 15, preferiblemente de 8 a 15. Los tensioactivos no iónicos de alcohol graso alcoxilado se han comercializado bajo los nombres comerciales Neodol y Dobanol por la Shell Chemical Company. Otro surfactante no iónico adecuado para su uso incluye polímeros en bloque de etilenóxido (EO)-propilenóxido (PO), tales como los comercializado bajo el nombre comercial Pluronic. Estos materiales se forman añadiendo bloques de fracciones de etilenóxido a los extremos de las cadenas de polipropilenglicol para ajustar las propiedades activas de superficie de los polímeros en bloque resultantes. Otro tipo adecuado de surfactante no iónico útil aquí comprende los surfactantes de óxido de amina. En una forma de realización de la presente invención, el producto líquido comprende 0,1-20% (p/p), preferiblemente 1-15% (p/p), preferiblemente 3,0-10% (p/p) de un surfactante de óxido de amina. Los óxidos de amina frecuentemente se denominan en la técnica como no iónicos "semi-polares", y tienen la fórmula: $R(EO)_x(PO)_y(BO)_zN(O)(CH_2R')_2 \cdot qH_2O$. En esta fórmula, R es una fracción de hidrocaballo de cadena relativamente larga que puede ser saturada o insaturada, lineal o ramificada, y puede típicamente contener de 8 a 20, preferiblemente de 10 a 16 átomos de carbono, y preferiblemente un alquilo primario $C_{12}-C_{16}$. R' es una fracción a cadena corta tal como un hidrógeno, metilo y $-CH_2OH$. Cuando $x+y+z$ es diferente de 0, EO es etileneoxi, Po es propileneoxi y BO es butileneoxi, es decir óxido de alquildimetil amina C_{2-14} .

10
15
20
25
30 [0081] En una forma de realización, el sistema de surfactante comprende surfactante aniónico y no iónico a una proporción en peso de 100:1 a 1:100, preferiblemente de 20:1 a 1:20, preferiblemente de 2,5:1 a 18:1.

35 [0082] Surfactantes catiónicos adecuados son surfactantes de amonio cuaternario. Los surfactantes de amonio cuaternarios adecuados se seleccionan del grupo que consiste en surfactantes de amonio de N-alquilo o alquenoilo mono C_6-C_{16} , preferiblemente C_6-C_{10} , donde las posiciones N restantes se sustituyen por grupos metilo, hidroxietilo o hidroxipropilo. Otro surfactante catiónico preferido es un éter de alquilo o alquenoilo C_6-C_{18} de un alcohol de amonio cuaternario, tal como ésteres de cloro cuaternario. Más preferiblemente, los surfactantes catiónicos tienen la fórmula $X^- [(N^+R^1CH_3CH_3)-(CH_2CH_2O)_nH]$, donde R^1 es hidrocaballo C_8-C_{18} y sus mezclas derivadas, preferiblemente alquilo C_8-14 , preferiblemente alquilo C_8 , C_{10} o C_{12} , y X es un anión tal como cloruro o bromuro.

40
45 [0083] Otros surfactantes adecuados incluyen surfactantes anfotéricos, surfactantes zwitteriónicos y sus mezclas derivadas. Los surfactantes anfotéricos adecuados para su uso aquí incluyen amido propil betaínas y derivados de aminas secundarias y ternarias alifáticas o heterocíclicas donde la fracción alifática pueden ser cadena lineal o ramificada y donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene de 8 a 24 átomos de carbono y al menos un sustituyente alifático contiene un grupo de hidrosolubilización aniónico. En caso de existir, los surfactantes anfotéricos típicamente comprenden de 0,01% a 20%, preferiblemente de 0,5% a 10% en peso del producto líquido de la invención.

50 [0084] Donde el producto líquido de la invención es una composición detergente, puede contener típicamente 0-15% (p/p), preferiblemente 0,1-15% (p/p), preferiblemente 0,2-10% (p/p), preferiblemente 0,25-6% (p/p), preferiblemente 0,5-1,5% (p/p) de al menos una diamina. Diaminas orgánicas adecuadas son aquellas donde pK_1 y pK_2 están en el intervalo de 8,0 a 11,5, preferiblemente en el intervalo de 8,4 a 11, preferiblemente de 8,6 a 10,75. Materiales adecuados incluyen 1,3-bis(metilamina)-ciclohexano ($pK_a=10$ a 10,5), 1,3 propano diamina ($pK_1=10,5$; $pK_2=8,8$), 1,6 hexadiazina ($pH_1=11$; $pK_2=10$), 1,3 pentano diamina (DYTEK EP™) ($pK_1=10,5$; $pK_2=8,9$), 2-metil 1,5 pentano diamina (DYTEK A™) ($pK_1=11,2$; $pK_2=10,0$). Otras diaminas adecuadas incluyen diaminas primarias/primarias con espaciadores de alqueno que varían de C_4 a C_8 .

55
60 [0085] En una forma de realización de la presente invención, dicho sistema surfactante está libre o esencialmente libre de cualquiera de dichos surfactantes anteriores, por ejemplo: libre o esencialmente libre de surfactante no iónico, libre o esencialmente libre de surfactante catiónico.

65 [0086] Como se utiliza en este caso, el término "ingredientes adjuntos" se refiere a ingredientes adicionales que pueden estar presentes típicamente en productos detergentes y/o productos de cuidado personal para proporcionar más beneficios en cuanto a potencia de limpieza, solubilización, apariencia, fragancia, etc. El detergente líquido o producto de cuidado personal puede comprender una variedad de ingredientes adjuntos. En una forma de

realización, el detergente líquido o producto de cuidado personal preferiblemente comprende al menos 0,01% (p/p), al menos 0,025% (p/p), al menos 0,05% (p/p), al menos 0,1% (p/p), al menos 0,25% (p/p), al menos 0,5% (p/p), al menos 1% (p/p), al menos 2% (p/p), al menos 3% (p/p), al menos 4% (p/p) o al menos 5% (p/p) de ingredientes adjuntos. En una forma de realización, el detergente líquido o producto de cuidado personal preferiblemente comprende hasta 25% (p/p), hasta 20% (p/p), hasta 15% (p/p), hasta 12,5% (p/p), hasta 10% (p/p), hasta 9% (p/p), hasta 8% (p/p), hasta 7% (p/p), hasta 6% (p/p), o hasta 5% (p/p) de ingredientes adjuntos.

[0087] Conforme a esta invención, los productos líquidos de esta invención pueden incluir coadyuvantes inorgánicos y/o orgánicos. El término "coadyuvante" se utiliza en este caso para referirse a aditivos que son útiles principalmente como un medio para la prevención o la mejora de los efectos adversos en el lavado de iones de calcio y magnesio por ejemplo por quelación, secuestro, precipitación o absorción de los iones, y secundariamente como fuente de alcalinidad y tamponamiento, en el último sentido. Los coadyuvantes inorgánicos incluyen, por ejemplo, metal alcalino, amonio y sales de alcanolamónio de polifosfatos, tales como, por ejemplo, tripolifosfatos, pirofosfatos y metafosfatos poliméricos tipo vidrio, fosfonatos, silicatos, carbonatos incluyendo bicarbonatos y sesquicarbonatos, sulfatos y alumosilicatos. Ejemplos de coadyuvantes de silicato son los silicatos de metal alcalino, en particular aquellos con una proporción SiO₂:Na₂O entre 1,6:1 y 3,2:1, y filosilicatos. Por ejemplo, filosilicatos de sodio obtenibles de Clariant GmbH bajo el nombre comercial SKS™. SKS-6™ es un coadyuvante de filosilicato preferido particularmente. Coadyuvantes de alumosilicato son, en particular, zeolitas con la fórmula Na_z[(AlO₂)_z(SiO₂)_x].nH₂O, donde z e y son números enteros de al menos 6, la proporción de z a y es de 1,0 a 0,5, y x es un número entero de 15 a 264. Intercambiadores de iones adecuados basados en alumosilicatos están disponibles comercialmente. Otros coadyuvantes adecuados incluyen los éter hidroxipolicarboxilatos, copolímeros de anhídrido maléico con etileno o vinil metil éter, ácido 1,3,5-trihidroxi-benceno-2,4,6-trisulfónico y ácido carboximetiloxisuccínico, el metal alcalino, amonio y sales amónicas sustituidas de ácidos poliacéticos, tal como, por ejemplo, ácido etilendiaminatetraacético y ácido nitrilotriacético, y ácidos policarboxílicos, tal como ácido melítico, ácido succínico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaléico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico, y las sales derivadas solubles. Coadyuvantes orgánicos son también policarboxilatos basados en ácido acrílico y ácido maleico, tal como, por ejemplo, los grados Sokalan CP de BASF. Coadyuvantes basados en citrato, por ejemplo ácido cítrico y sus sales solubles, en particular la sal de sodio, son coadyuvantes preferidos de ácido policarboxílico, que también se pueden usar en formulaciones granuladas, en particular junto con zeolitas y/o filosilicatos. Cuando se emplea, un coadyuvante puede típicamente estar presente a un nivel de hasta 15% (p/p), preferiblemente de 0,05 a 10% (p/p), preferiblemente de 0,1 a 5% (p/p) en el detergente líquido o producto de cuidado personal.

[0088] Conforme a esta invención, los productos líquidos de esta invención pueden incluir electrolitos como ingrediente complementario. El término "electrolito" se utiliza en este caso para indicar aquellos compuestos iónicos hidrosolubles que disocian al menos parcialmente en la solución acuosa para proporcionar iones, y que tienden a bajar la solubilidad o la concentración micelar de los surfactantes en tales soluciones por un efecto de "desalado". Esto incluye, sales inorgánicas, disociables solubles en agua, tales como, por ejemplo, metal alcalino o sulfatos de amonio, cloruros, nitratos, fosfatos, carbonatos, silicatos, perboratos y polifosfatos, y determinadas sales orgánicas solubles en agua también que desolubilizan o "desalan" surfactantes. Sales inorgánicas adecuados incluyen MgI₂, MgBr₂, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, Mg₃(PO₄)₂, Mg₂P₂O₇, MgSO₄, silicato de magnesio, NaI, NaBr, NaCl, NaF, Na₃(PO₄), NaSO₃, Na₂SO₄, Na₂SO₃, NaNO₃, NaIO₃, Na₃(PO₄), Na₄P₂O₇, silicato sódico, metasilicato de sodio, tetracloroaluminato de sodio, tripolifosfato sódico (STPP), Na₂Si₃O₇, zirconato de sodio, CaF₂, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, CaSO₄, Ca(NO₃)₂, Ca, KI, KBr, KCl, KF, KNO₃, KIO₃, K₂SO₄, K₂SO₃, K₃(PO₄), K₄(P₂O₇), piro-sulfato de potasio, piro-sulfato de potasio, LiI, LiBr, LiCl, LiF, LiNO₃, AlF₃, AlCl₃, AlBr₃, AlI₃, Al₂(SO₄)₃, Al(PO₄), Al(NO₃)₃, silicato de aluminio; incluyendo hidratos de estas sales e incluyendo combinaciones de estas sales o sales con cationes mezclados, por ejemplo potasio alum AlK(SO₄)₂ y sales con aniones mezclados, por ejemplo tetracloroaluminato de potasio y tetrafluoroaluminato de sodio. Sales que incorporan cationes de grupos IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa, VIII, Ib e IIb en la tabla periódica con números atómicos >13 son útiles también pero menos preferidas debido a su tendencia a cambiar los estados de oxidación y así pueden afectar negativamente al olor o color de la formulación o disminuir la eficiencia en peso. Las sales con cationes del grupo Ia o la con números atómicos >20 al igual que las sales con cationes de las series lactinida o actinida son útiles pero menos preferidas debido a una eficiencia o toxicidad en peso menor. Mezclas de las sales anteriores son útiles también. Sales orgánicas útiles en esta invención incluyen magnesio, sodio, litio, potasio, zinc, y sales de aluminio de los ácidos carboxílicos incluyendo formiato, acetato, propionato, pelargonato, citrato, gluconato, ácidos aromáticos de lactato, por ejemplo benzoatos, fenolatos y benzoatos o fenolatos sustituidos, tal como fenolatos, salicilatos, tereftalatos de ácidos poliaromáticos, y poliácidos por ejemplo oxilato, adipato, succinato, bencenodicarboxilato, bencenotricarboxilato. Otras sales orgánicas útiles incluyen carbonato y/o hidrogenocarbonato (HCO₃⁻¹) cuando el pH es adecuado, alquilo y sulfatos aromáticos y sulfonatos, por ejemplo, metil sulfato de sodio, sulfonatos de benceno y derivados tal como sulfonato de xileno, y aminoácidos cuando el pH es adecuado. Los electrolitos pueden comprender sales mezcladas de las anteriores, sales neutralizadas con cationes mezclados tal como tartrato de potasio/sodio, sales neutralizadas parcialmente tal como tartrato de hidrógeno de sodio o ftalato de hidrógeno de potasio, y sales que comprenden un catión con aniones mezclados. Generalmente, electrolitos inorgánicos se prefieren frente a electrolitos orgánicos por mejor eficiencia en peso y costes inferiores. Mezclas de sales inorgánicas y orgánicas pueden usarse. Niveles típicos de electrolitos en las composiciones, si se utilizan, son hasta 10% (p/p), preferiblemente de 0,5 a 5% (p/p), más preferiblemente de 0,75 a 2,5% (p/p), y de la forma más preferible de 1 a 2% (p/p).

[0089] En una forma de realización, el detergente o producto de cuidado personal líquido comprende partículas de suspensión a un nivel de 0,01 a 5% (p/p), preferiblemente de 0,05 a 4% (p/p), preferiblemente de 0,1 a 3% (p/p). En una forma de realización, las partículas de suspensión tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 100 nm a 8 mm. Tal y como se define aquí, "tamaño de partícula" significa que al menos una de dichas partículas de suspensión tiene una dimensión lineal más larga tal y como se define. Los expertos en la técnica entenderán que están disponibles técnicas adecuadas para medir el tamaño de partícula. Se ha descubierto de manera importante que los productos líquidos de la presente invención son capaces de suspender una amplia gama de partículas, desde partículas visiblemente diferentes con tamaños de partículas hasta 8 mm hasta agentes perlescentes que tienen tamaños de partícula típicamente por debajo de 500 μm . En una forma de realización, el tamaño de partícula es de 0,1 mm a 8 mm, preferiblemente de 0,3 mm a 3 mm, y preferiblemente de 0,5 a 4 mm. En otra forma de realización, las partículas de suspensión no son visiblemente diferentes y tienen un tamaño de partícula de 1 nm a 500 μm , preferiblemente de 1 μm a 300 μm , preferiblemente de 50 μm a 200 μm . Las partículas de suspensión útiles aquí típicamente tienen una densidad de 700 kg/m^3 a 4,260 kg/m^3 , preferiblemente de 800 kg/m^3 a 1,200 kg/m^3 , preferiblemente de 900 kg/m^3 a 1,100 kg/m^3 , preferiblemente de 940 kg/m^3 a 1,050 kg/m^3 , preferiblemente de 970 kg/m^3 a 1,047 kg/m^3 , preferiblemente de y 990 kg/m^3 a 1,040 kg/m^3 a 25 °C. El detergente o producto de cuidado personal líquido de la presente invención es típicamente capaz de suspender partículas durante 4 semanas a 25 °C. Una composición recién hecha de la presente invención se considera estable si menos del 10%, preferiblemente menos del 5% y más preferiblemente menos del 1% en peso de las partículas se depositan en el fondo del contenedor después de 4 semanas de almacenamiento estático. En una forma de realización, la diferencia entre la densidad de la matriz líquida y la densidad de las partículas es inferior a 10% de la densidad de matriz líquida, preferiblemente menos del 5%, preferiblemente menos del 3%, preferiblemente menos del 1%, preferiblemente menos del 0,5%, a 25 °C. En otra forma de realización, la matriz líquida y la partícula de suspensión tienen una diferencia de densidad de 1 kg/m^3 a 3.260 kg/m^3 , preferiblemente de 10 kg/m^3 a 200 kg/m^3 , preferiblemente de 50 kg/m^3 a 100 kg/m^3 . En una forma de realización, el detergente o producto de cuidado personal líquido comprende de 0,1 a 2% (p/p) de partículas de suspensión en el intervalo de 50 a 750 micras de tamaño de partícula, tal como partículas Sílice-TiO₂ que funcionan como señales sensoriales y exfoliantes de la piel y agentes para mejorar la eliminación de la grasa de la vajilla. Adicionalmente, perlas de polietileno y copolímeros de butileno/etileno de un tamaño de partícula que varía de 50 a 350 micras se pueden usar.

[0090] En una forma de realización, el detergente o producto de cuidado personal líquido puede comprender un polímero de policarboxilato, un copolímero que comprende uno o más monómeros de ácido carboxílico. Un polímero de ácido carboxílico soluble en agua se puede preparar por la polimerización de un monómero de ácido carboxílico o copolimerización de dos monómeros, tal como un monómero hidrofílico insaturado y un monómero oxialquilado hidrofílico. Ejemplos de monómeros hidrofílicos insaturados incluyen ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido metacrílico, ésteres de metacrilato y ésteres de metacrilato sustituido, vinil acetato, alcohol de vinilo, éter de metilvinilo, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido acético de vinilo y vinilsulfonato. El monómero hidrofílico puede ser además copolimerizado con monómeros oxialquilados tales como etilen o propilenoóxido. El monómero oxialquilado hidrofílico tiene preferiblemente una solubilidad de 500 gramos/litro, más preferiblemente 700 gramos/litro en agua. El monómero hidrofílico insaturado puede ser además injertado con materiales hidrofóbicos tales como bloques de poli(alquenglicol).

[0091] El producto líquido opcionalmente comprende un hidrótrofo de modo que el producto es compatible en agua. Hidrótrofos adecuados para su uso aquí incluyen hidrótrofos tipo aniónico, particularmente xileno sulfonato de sodio, potasio y amonio, tolueno sulfonato de sodio, potasio y amonio, cumeno sulfonato de sodio, potasio y amonio, y sus mezclas derivadas. Si están incluidos, los hidrótrofos están típicamente presentes a un nivel de hasta 15% (p/p), por ejemplo 1 a 10% (p/p), o 3 a 6% (p/p).

[0092] El producto líquido de la presente invención puede opcionalmente contener un estabilizador de espuma polimérico. Estos estabilizadores de espuma poliméricos proporcionan volumen de espuma y duración de espuma aumentados del producto. Estos estabilizadores de espuma poliméricos se pueden seleccionar de homopolímeros de (N,N-dialquilamino) alquil ésteres y (N,N-dialquilamino) alquil acrilato ésteres. El peso molecular promedio en peso de los potenciadores de espuma poliméricos, determinado vía cromatografía de permeación en gel convencional, es de 1.000 a 2.000.000, preferiblemente de 5.000 a 1.000.000, preferiblemente de 10.000 a aproximadamente 750.000, preferiblemente de 20.000 a 500.000, preferiblemente de 35.000 a 200.000. El estabilizador de espuma polimérico puede opcionalmente estar presente en forma de una sal, bien una sal inorgánica u orgánica, por ejemplo la sal de citrato, sulfato o nitrato (N,N-dimetilamino)alquil acrilato éster. Un estabilizador de espuma polimérico adecuado es (N,N-dimetilamino)alquil acrilato ésteres. En caso de existir, el potenciador de espuma polimérico puede típicamente estar presente a un nivel de hasta 15% (p/p), preferiblemente de 0,05 a 10% (p/p), preferiblemente de 0,1 a 5% (p/p) en el detergente o producto de cuidado personal líquido.

[0093] El producto líquido según la presente invención puede comprender un ácido carboxílico lineal o cíclico o sal derivada para mejorar la sensación de enjuague. La presencia de surfactantes aniónicos, especialmente en caso de estar presentes en cantidades más altas en el rango de 15-35% (p/p), hace que el detergente y el producto de cuidado personal líquido aporte una sensación resbaladiza a las manos, que se puede reducir utilizando ácidos carboxílicos tal y como se define aquí. Los ácidos carboxílicos útiles aquí incluyen ácido salicílico, ácido maleico, ácido salicílico de acetilo, ácido salicílico de 3 metilo, ácido isoftálico de 4 hidroxilo, ácido dihidroxifumárico, ácido

tricarboxílico de 1, 2,4 benceno, ácido pentanoico y sales derivadas y sus mezclas derivadas. Donde el ácido carboxílico existe en forma de sal, el catión de la sal se selecciona de metal alcalino, metal alcalinotérreo, monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina y sus mezclas derivadas. Si se incluye, el ácido carboxílico o sal derivada está típicamente presente a un nivel de hasta 5% (p/p), por ejemplo de 0,2 a 1% (p/p), preferiblemente de 0,25 a 0,5% (p/p).

[0094] Solventes orgánicos se pueden emplear en los productos líquidos de esta invención. Solventes orgánico adecuados incluyen éteres y diéteres C₄₋₁₄, glicoles, glicoles alcoxilados, glicol éteres C₆₋₁₆, alcoholes aromáticos alcoxilados, alcoholes aromáticos, alcoholes ramificados alifáticos, alcoholes ramificados alifáticos alcoxilados, alcoholes lineales alcoxilados C₁₋₅, alcoholes lineales C₁₋₅, aminas, alquil y cicloalquil hidrocarburos y halohidrocarburos C₈₋₁₄, y sus mezclas derivadas. En una forma de realización, el detergente o producto de cuidado personal líquido comprende de 0,01 a 20% (p/p), preferiblemente de 0,5 a 15% (p/p), preferiblemente de 1 a 10% (p/p) en peso de dicho solvente orgánico.

[0095] El producto líquido según la presente invención, típicamente cuando es un producto detergente, tal como un detergente para ropa, puede comprender una o más enzimas deterativas que proporcionan rendimiento de limpieza y/o beneficios de cuidado del tejido. Ejemplos de enzimas adecuadas incluyen, pero de forma no limitativa, hemicelulasas, peroxidasas, proteasas, celulasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, estererasas, cutinasas, pectinasas, queratanasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululananas, tanasas, mananasas, pentosanasas, malanasas, β-glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa y amilasas conocidas, y combinaciones de las mismas. Una combinación enzimática preferida comprende un cóctel de enzimas deterativas convencionales como proteasa, lipasa, cutinasa y/o celulasa conjuntamente con amilasa. Si se emplea, la enzima está típicamente presente a un nivel de hasta 5% (p/p), por ejemplo de 0,0001 a 0,5% (p/p), preferiblemente de 0,001 a 0,1% (p/p). De manera importante, el presente agente de estructuración externa se cree que aporta capacidades de estructuración suficientes, incluyendo suspensión de esferas y capacidades de adelgazamiento por cizalladura, en presencia de enzimas deterativas durante periodos ampliados de tiempo.

[0096] En una forma de realización de la invención, el producto de detergente líquido comprende menos del 0,0001% en peso de enzima seleccionada de lipasa, celulasa y sus mezclas derivadas. En una forma de realización preferida de la invención, el producto de detergente líquido no comprende lipasa, celulasa y/o mezclas derivadas.

[0097] El producto líquido según la presente invención, típicamente cuando es un producto detergente, tal como un detergente para la ropa, puede comprender uno o más blanqueadores. Entre los compuestos que actúan como agentes blanqueantes que liberan H₂O₂ en agua, el percarbonato sódico, tetrahidrato perborato sódico y el monohidrato perborato sódico son de importancia particular. Además, los agentes blanqueantes utilizables son, por ejemplo, peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato y sales perácidas o perácidos liberadores de H₂O₂, tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido dipiperazelaico, perácido de ftaloimino o ácido diperdodecanodioico. Agentes blanqueantes del grupo de agentes blanqueantes orgánicos también se pueden usar. Agentes blanqueantes orgánicos típicos son diacil peróxidos, tal como por ejemplo dibenzoil peróxido. Otros agentes blanqueantes orgánicos típicos son ácidos de peróxido, por ejemplo ácidos de alquilperoxi y ácidos de arilperoxi. Si se utiliza en los productos de esta invención, el agente blanqueante está típicamente presente a niveles de 1 a 20% (p/p), preferiblemente de 2 a 15% (p/p) y en particular de 4 a 12% (p/p). De manera importante, el agente de estructuración externa presente se cree que proporciona capacidades de estructuración suficientes, incluyendo suspensión de esferas y capacidades de adelgazamiento por cizalladura, en presencia de agente blanqueante durante periodos amplios de tiempo.

[0098] Componentes auxiliares adicional incluyen blanqueadores ópticos, típicamente a niveles de 0,01 a 1% (p/p); agentes de inhibición de transferencia de tinte, típicamente a niveles de 0,0001 a 10% (p/p); supresores de espuma, típicamente a niveles de 0,001 a 2% (p/p); polímeros de liberación de suciedad, típicamente a niveles de 0,01 a 10% (p/p); polímeros de silicona, típicamente a niveles de 0,01 a 25% (p/p); perfumes; tintes; opacificadores; quelantes; y agentes de ajuste de pH y/o tamponadores.

[0099] En una forma de realización, el producto líquido de la invención es un detergente para ropa líquido y uno o más de los componentes adicionales descritos se incluyen en la formulación. Componentes adicionales adecuado para un detergente para la ropa líquido incluyen: enzimas deterativas, blanqueadores ópticos, agentes de inhibición de transferencia de tintes, supresores de espuma, polímeros de liberación de suciedad deterativos, otros agentes beneficiosos para el cuidado del tejido, estabilizadores, surfactantes deterativos auxiliares, coadyuvantes deterativos, perfumes, agentes colorantes, enzimas, blanqueadores, agentes del control de mal olor, antimicrobianos, agentes antiestáticos, agentes suavizantes del tejido, polímeros de limpieza de grasas incluyendo polímeros de injerto, y combinaciones de los mismos. Todos estos materiales son del tipo convencionalmente utilizado en los productos de detergente para la ropa. Sin embargo, se pueden entregar a soluciones de lavado acuosas, y/o a tejidos que se lavan con ellos, especialmente de forma eficaz vía las composiciones de la presente invención.

[0100] El término "medio acuoso" se utiliza en este caso para referirse generalmente al solvente, que contiene agua como constituyente principal, aunque cantidades determinadas de otros solventes pueden estar comprendidas en el medio, como será apreciado por los expertos en la técnica. En una forma de realización, el producto líquido de la

invención comprende agua en una cantidad de al menos 1% (p/p), más preferiblemente al menos 5% (p/p), más preferiblemente al menos 10% (p/p), más preferiblemente al menos 20% (p/p), más preferiblemente al menos 25% (p/p), más preferiblemente al menos 30% (p/p). Además, en una forma de realización, el producto líquido de la invención comprende agua en una cantidad inferior a 85% (p/p), más preferiblemente menos del 75% (p/p), más preferiblemente menos del 70% (p/p), más preferiblemente menos del 60% (p/p), más preferiblemente menos del 50% (p/p), más preferiblemente menos del 40% (p/p), más preferiblemente menos del 35% (p/p). En una forma de realización del detergente o producto de cuidado personal líquido es una formulación concentrada que comprende tan poco como de 1 a 30% (p/p) de agua, preferiblemente de 5 a 15% (p/p), preferiblemente de 10 a 14% (p/p). Formulaciones concentradas serían particularmente deseables para formas de realización donde el producto líquido está encapsulado en un artículo de dosis unitaria.

[0101] En una forma de realización, el detergente o producto de cuidado personal líquido tiene un pH de 6 a 14, preferiblemente de 6 a 13, preferiblemente de 6 a 10, alternativamente un pH básico mayor que aproximadamente 7. Se ha descubierto de manera importante que el material de celulosa particulada es capaz de proporcionar los beneficios de estructuración deseados a valores de pH por encima de 7, o por encima de 10.

[0102] En una forma de realización, el detergente o producto de cuidado personal líquido tiene un pH por debajo de 6, preferiblemente por debajo de 5, más preferiblemente por debajo de 4, más preferiblemente por debajo de 3, más preferiblemente por debajo de 2, más preferiblemente por debajo de 1. Se ha descubierto de manera importante que el material de celulosa particulada es capaz de aportar beneficios de estructuración deseados a valores de pH extremadamente bajos. Preferiblemente, conforme a esta forma de realización, el producto líquido de la invención es un producto detergente, en particular un producto para limpiar superficies duras y/o un producto de detergente industrial.

[0103] La capacidad de un producto líquido de la invención para suspender partículas se caracteriza típicamente por la tensión de fluencia. Típicamente, para estabilizar las partículas de suspensión en la matriz líquida del producto líquido, la tensión aplicada por una única esfera o partícula no excede la tensión de fluencia de la matriz líquida. Si esta condición se consigue, el producto líquido será menos susceptible de sedimentación o formación de nata y flotación o asentamiento de las partículas de suspensión bajo condiciones estáticas. La matriz líquida del detergente o producto de cuidado personal líquido de la presente invención típicamente tiene una tensión de fluencia en el intervalo de 0,003-5,0 Pa, preferiblemente en el intervalo de 0,01-1,0 Pa, más preferiblemente en el intervalo de 0,05-0,2 de manera importante, aunque los porcentajes y las cantidades relativas del material de celulosa particulada son definidos aquí con respecto al peso total del detergente o producto de cuidado personal líquido, es decir incluyendo tanto la matriz líquida como cualquier partícula suspendida, la tensión de fluencia y otros parámetros de reología definidos aquí sólo se refieren a la matriz líquida. La presencia de partículas suspendidas puede influir en las mediciones de la tensión de fluencia.

[0104] La matriz líquida de la presente invención es un fluido de adelgazamiento por cizalladura. Típicamente el adelgazamiento por cizalladura, como se utiliza en este caso, significa que la resistencia del líquido para fluir disminuye con un índice en aumento de tensión de cizalladura. El adelgazamiento por cizalladura se puede cuantificar por el denominado "factor de adelgazamiento por cizalladura" (SF) que se obtiene como la proporción de viscosidad medida por el viscosímetro Brookfield a 1 r.p.m., Bf(1), y a 10 r.p.m., Bf(10): un factor de adelgazamiento por cizalladura por debajo de cero (SF<0) indica grosor de cizalladura, un factor de adelgazamiento por cizalladura de cero (SF=0) indica comportamiento newtoniano y un factor de adelgazamiento por cizalladura por encima de cero (SF>0) representa comportamiento de adelgazamiento por cizalladura. En una forma de realización, la propiedad de adelgazamiento por cizalladura se caracteriza por la matriz líquida que tiene una viscosidad de vertido específica, una viscosidad de bajo estrés específica, y una proporción específica de estos dos valores de viscosidad. La viscosidad de vertido, tal y como se define aquí, se mide a una velocidad de cizalladura de 20 seg⁻¹. Agentes de estructuración externa adecuados son los que proporcionan matriz líquida que tiene una viscosidad de vertido que generalmente varía de 100 a 2500 cps, preferiblemente de 100 a 1500 cps. La viscosidad de bajo estrés, tal y como se define aquí, se determina bajo una bajo estrés constante de 0,1 Pa. La matriz líquida tiene una viscosidad de bajo estrés de al menos 1.500 cps, preferiblemente al menos 10.000 cps, y preferiblemente al menos 50.000 cps. Esta viscosidad de bajo estrés representa la viscosidad de la matriz líquida bajo típicamente condiciones de estrés de uso y durante el transporte y el embalaje. Para mostrar características de adelgazamiento por cizalladura adecuadas, en una forma de realización, la matriz líquida típicamente tiene una proporción de su viscosidad de bajo estrés a su valor de viscosidad de vertido, que es al menos 2, preferiblemente al menos 10, preferiblemente al menos 100, hasta 1000 o 2000.

[0105] También, en una forma de realización, la matriz líquida de las composiciones de la invención tienen un estrés *versus* perfil de velocidad de cizalladura con una curva de al menos 0,05, preferiblemente al menos 0,1, más preferiblemente al menos 0,2, al menos 0,3, al menos 0,4 o al menos 0,5. La matriz líquida de las composiciones de la invención típicamente tienen un estrés *versus* perfil de velocidad de cizalladura con una curva por debajo de 1,5, preferiblemente por debajo de 1, más preferiblemente por debajo de 0,9, por debajo de 0,8, por debajo de 0,7, por debajo de 0,6 o por debajo de 0,5. Más en particular, la matriz líquida de las composiciones de la presente invención tienen un estrés *versus* perfil de velocidad de cizalladura con una curva de > 0, preferiblemente de al menos 0,05, preferiblemente de al menos 0,1, más preferiblemente al menos 0,2, al menos 0,3, al menos 0,4 o al menos 0,5., en

el intervalo de velocidad de cizalladura de 1 a 1000 s⁻¹, más preferiblemente de 10 a 1000 s⁻¹, más preferiblemente de 10 a 100 s⁻¹. Como será entendido por los expertos en la técnica basándose en la información mencionada aquí, la curva >0 típicamente significa que el producto tiene estabilidad de flujo suficiente y es menos propenso a la formación de bandas de cizalladura y de grumosidad.

5 [0106] Las mediciones de viscosidad y de comportamiento de flujo, conforme a esta invención, se realizan típicamente utilizando un viscosímetro modelo Haake RV550 (rotor MV1), a 1 a 1000 s⁻¹ y conducido a 25 °C.

10 [0107] El producto líquido de la invención puede hacerse para cualquier fin de limpieza adecuado, incluyendo pero no limitado a: productos de detergente para la ropa, productos de lavado de la vajilla a mano, productos de lavado de la vajilla a máquina, productos de limpieza para superficies duras (tales como aparatos sanitarios, inodoros, platos de ducha, bañeras, bidés, fregaderos, encimeras, paredes, suelos, ventanas, etc.), detergentes industriales y productos de higiene personal líquidos, tales como champús, acondicionadores, geles y productos de cuidado del bebé.

15 [0108] Otro aspecto más de la invención se refiere al uso del material de celulosa parenquimal particulada tal y como se define en lo anteriormente mencionado como un agente de estructuración de un producto de detergente líquido, especialmente un producto de detergente líquido seleccionado del grupo que consiste en productos de detergente para la ropa, productos de lavado de la vajilla a mano, productos de lavado de la vajilla a máquina, productos de limpieza para superficies duras (tales como aparatos sanitarios, inodoros, platos de ducha, bañeras, bidés, fregaderos, encimeras, paredes, suelos, ventanas, etc.), detergentes industriales y productos de higiene personal líquidos, tales como champús, acondicionadores, geles y productos de cuidado del bebé.

20 [0109] Para una comprensión apropiada de este documento y en sus reivindicaciones, debe entenderse que el verbo "comprender" y sus conjugaciones se usan en su sentido no limitativo para referirse a que los artículos que siguen al verbo están incluidos, pero artículos que no se mencionan específicamente no están excluidos. Además, la referencia a un elemento por el artículo indefinido "uno" o "una" no excluye la posibilidad que más de uno del elemento esté presente, a menos que el contexto especifique claramente que hay uno y solo uno de los elementos. El artículo indefinido "un" o "una" así normalmente se refiere a "al menos uno".

25 [0110] Los ejemplos siguientes se ofrecen para uso ilustrativo solo.

Ejemplos

35 **Ejemplo 1: Preparación de una composición de celulosa parenquimal que contiene material de celulosa particulada, para su uso conforme a la invención.**

[0111] Pulpa de remolacha azucarera fresca obtenida de Suikerunie Dinteloord (NL) se lavó en una lavadora de flotación para eliminar la arena, las piedrecitas, etc.

40 [0112] En un tanque agitado (volumen de trabajo 70L) calentado con vapor), 16,7 kg de pulpa de remolacha azucarera lavada con un contenido de sólidos de 15% DS (sólidos secos) (2,5 kg DS en el lote) se introdujo y se añadió agua del grifo a un volumen total de 70 L. La masa fue calentada con vapor y, una vez se alcanzó la temperatura de 50 °C, se añadió 1.200 gramos de NaOH. El calentamiento se continuó hasta alcanzar una temperatura final de 95 °C. Después de 45 minutos a 95 °C, la mezcla se sometió a baja cizalladura durante 30 minutos (utilizando un Silverson BX con tamiz hendido). Después de un periodo total de 3 horas a 95 °C, la baja cizalladura se aplicó nuevamente durante 60 minutos (utilizando el Silverson BX con un tamiz emulsor con aberturas de 1,5 mm), durante la cual la temperatura se mantuvo a aproximadamente 95 °C.

50 [0113] La reducción de las partículas se hizo con un homogenizador de alta presión Gaulin, funcionando a 150 bares (primera fase; segunda fase fue 0 bar). La mezcla fue homogeneizada 6 veces. Este paso se realizó a temperatura ambiente. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de someterla al tratamiento de homogeneización de alta presión.

55 [0114] La masa homogeneizada se introdujo posteriormente en un tanque de mezcla y se calentó a una temperatura de 80-85 °C, donde después un paso de microfiltración se realizó utilizando una membrana cerámica con un tamaño de poros de 1,4 μm. El permeato fue sustituido con agua desmineralizada. Tan pronto como la conductividad del retenido alcanzó 1mS/cm, la microfiltración fue interrumpida. El contenido de sustancias secas fue entre 0,5 y 1%.

60 [0115] Este producto final fue posteriormente concentrado en una bolsa de filtro con poros de 100 μm para alcanzar un contenido de sustancias secas de 2%.

65 [0116] El material fue analizado utilizando un Malvern Mastersizer, confirmando una dimensión principal media (ponderada por volumen) de las partículas contenidas en el material de 43,65 μm, con aproximadamente 90% del material (en la base de volumen) con un tamaño de partícula por debajo de 100 μm.

Ejemplo 2: Preparación de composición de celulosa parenquimal que contiene material de celulosa particulada, para su uso conforme a la invención

5 [0117] Pulpa de remolacha azucarera fresca (320 kg, 24,1% ds) obtenida de Suikerunie Dinteloord (NL) fue lavada en una lavadora de flotación para eliminar arena, piedrecitas, etc.

10 [0118] La pulpa de remolacha azucarera lavada fue transferida a un tanque agitado (1000L) y diluida a una concentración de sólidos secos de 8% (800 kg). Se añadió pectinasa Multifactor FE (Genencor, 139 unidades / g ds) y la suspensión se calentó a 45°C. Después de 48 h la suspensión fue prensada utilizando una prensa de filtro de membrana (TEFSA) y el material sólido resultante que contenía el material de celulosa fue aislado (216 kg 12% ds).

15 [0119] Una porción del material de celulosa resultante (20 kg) fue introducida en un tanque agitado (volumen de trabajo 70 L) y se añadió agua del grifo a un volumen total de 70 L. La mezcla fue calentada a 95°C y sometida a baja cizalladura durante un periodo total de 3 horas a 95°C (utilizando un Silverson BX con un tamiz hendido). Luego, se aplicó la baja cizalladura durante otros 60 minutos (utilizando el Silverson BX con un tamiz emulsor con aberturas de 1,5 mm), durante la cual la temperatura fue mantenida a aproximadamente 95 °C

20 [0120] La reducción de las partículas se hizo con un homogenizador de alta presión Gaulin, operando a 150 bar (primera fase; segunda fase fue 0 bar). La mezcla fue homogeneizada 6 veces. Este paso se realizó a temperatura ambiente. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de someterla al tratamiento de homogeneización a alta presión.

25 [0121] La masa homogeneizada fue posteriormente introducida en un tanque de mezcla y calentada a una temperatura de 80-85 °C, donde después se realizó un paso de microfiltración utilizando una membrana cerámica con un tamaño de poro de 1,4 µm. El permeato fue sustituido con agua desmineralizada. Tan pronto como la conductividad del retenido alcanzó 1mS/cm, la microfiltración fue interrumpida. El contenido de sustancias secas fue entre 0,5 y 1%.

30 [0122] Este producto final fue posteriormente concentrado en una bolsa de filtro con poros de 100 µm para alcanzar un contenido de sustancias secas de 2%.

35 [0123] El material fue analizado utilizando un Malvern Mastersizer, confirmando una dimensión principal media (ponderada por volumen) de las partículas contenidas en el material de 51,03 µm, con aproximadamente 90% del material (en la base de volumen) con un tamaño de partícula por debajo de 100 µm.

Ejemplo 3: Preparación de "MCF" para su uso conforme a la invención

40 [0124] Un nuevo lote de material de celulosa particulada de esta invención se produjo después siguiendo el protocolo del ejemplo 1. Esta vez el producto final se concentró al 5% de contenido de sustancia seca. Este producto se denomina "MCF" y se usó en todos los experimentos posteriores, algunos de los cuales se describen a continuación.

Ejemplo 4: estudio de viscosidad de surfactante

45 [0125] Se llevó a cabo un experimento para evaluar la viscosidad de un 0,98% en peso de material de celulosa particulada con un 10% de solución activa de varios surfactantes típicamente usados en detergentes de lavado de ropa líquidos y detergentes de lavado de vajilla a mano:

- 50 • MCF, como se obtuvo en el ejemplo 3
- La muestra de SLES fue Steol 460 Stepan
- NaDDBSA neutralizado Biosoft S100 de Stepan

55 Las muestras del control y 10% de surfactante activo se evaluó a t=0 y se almacenó en un horno a 40 °C. Cada semana las muestras fueron estabilizadas a 25 °C y la viscosidad determinada usando un viscosímetro Brookfield con velocidades y números de husillo indicados y luego mantenido a 40 °C hasta la siguiente evaluación de viscosidad.

60 [0126] Los resultados de estas mediciones se resumen en la siguiente tabla 1. Estos resultados muestran que MCF forma mezclas estables con SLES y sal de sodio de dodecilbenzeno sulfonato. El incremento de la viscosidad sinérgica tiene lugar con sal de sodio de dodecilbenzeno sulfonato. Bajo estas condiciones de almacenamiento una estabilidad de 6 semanas podrían indicar un 1 año de auto estabilidad.

Tabla 1

Viscosidad en mPa.s	Huso	t=0	1 semana	2 semanas	3 semanas	5 semanas	7,5 semanas

0,98% en peso MCF con agua (control)	2@30 r.p.m.	250	255	250	250*	250*	250*
0,98% en peso MCF + 10% SLES (agua de equilibrio)	2@30 r.p.m.	370	360	360	360	360	360
0,98% en peso MCF + 10% NaDDBSA (agua de equilibrio)	2@12 r.p.m.	9.700	9.700	9.500	17.000**	16.800**	15.800**
* Algo de separación de fase observada. **Cambió a huso 3@6 r.p.m. debido a viscosidad aumentada.							

Ejemplo 5: Estudio de viscosidad de surfactante + coadyuvante

[0127] Se llevó a cabo un experimento para evaluar la viscosidad de una solución de 0,5% en peso de MCF con combinaciones de surfactantes y coadyuvantes usados típicamente en detergentes de lavado de ropa y detergentes de lavado de vajilla a mano líquidos:

- Mezclas de 0,5% de MCF activo + 3 a 10% de ácido sulfónico de sodio dodecil benceno + 3 a 7% alcohol etoxilato + (opcional) 5% de citrato o ceniza de soda fueron evaluadas.
- Muestra de control (0,5% Betafib activo en agua) = 1000 mPa.s

[0128] Las muestras fueron evaluadas a t=0 y almacenadas en un horno a 35° Celsius. En intervalos de aprox. una semana las muestras fueron estabilizadas a 25° C y se determinó la viscosidad usando un viscosímetro Brookfield. Las muestras se mantuvieron a 35° C hasta que la siguiente evaluación de viscosidad.

[0129] Los resultados de estas mediciones se resumen en la siguiente tabla 2. Estos resultados no muestran ninguna diferencia significativa en la viscosidad t=0, 1 semana, 2 semanas y 4 semanas (a menos que se indique de otro modo). Estos resultados dan lugar a las conclusiones siguientes:

- Proporciones más altas de Na-DDBSA dieron como resultado un producto más estable.
- El aumento de la proporción de Na-DDBSA dio como resultado viscosidad más alta.
- Tanto la ceniza de soda como el citrato ayudaron a aumentar la viscosidad general de las mezclas de surfactante.
- Tanto la ceniza de soda como el citrato ayudaron a aportar mejor estabilidad para las mezclas de surfactante que fueron inestables inicialmente (por ejemplo, bajo Na-DDBSA/alto AE).

Tabla 2

0,5% MCF activas	10% Na-DDBSA	7% Na-DDBSA + 3% AE	5% Na-DDBSA + 5% AE	3% Na-DDBSA + 7% AE
Sin coadyuvante	1400 mPa.s	1400 mPa.s	800 mPa.s	600 mPa.s
5% ceniza soda	3000 mPa.s	2000 mPa.s	1400 mPa.s	1400 mPa.s
5% citrato	2900 mPa.s	2000 mPa.s	2000 mPa.s	1400* mPa.s

* Viscosidad inicial 1800 cps

Observación: se observó algo de separación de fase inicialmente y después de 1 semana con 5% Na-DDBSA + 5% AE y 3% Na-DDBSA + 7% AE. Sin embargo, después de 2 semanas las mezclas fueron homogéneas.

Ejemplo 6: Estabilidad de MCF en presencia de electrolitos y coadyuvantes

[0130] Las muestras de MCF fueron mezcladas con agua DI con la siguiente proporción 6.000 ml de agua DI con 400 gramos de MCF bajo alta cizalladura durante 30 minutos. Las muestras se dejaron estabilizar durante 2 horas y fueron luego mezcladas bajo cizalladura baja durante 15 minutos. Las soluciones representarían un 6,26% de solución de MCF, o 0,9375% en una base seca a 15% p/p de sustancia seca.

[0131] Las muestras fueron expuestas a estabilidad acelerada por almacenamiento en horno a 35 C, la temperatura para medir la viscosidad se midió a 25 C colocando luego al baño maría durante un par de horas hasta que esta temperatura se alcanzó.

[0132] Los electrolitos/coadyuvantes siguientes fueron estudios en las concentraciones siguientes:

- Citrato sódico, sulfato de sodio, metasilicato de sodio Pentabead, carbonato de sodio (ceniza de soda densa), cloruro sódico, ácido cítrico, sulfato magnésico.
- %, 1,0%, 2,0%, 5,0%
- Control: viscosidad sin electrolitos 1.800- esta viscosidad ha permanecido muy constante a 1.800 cps.

[0133] Los resultados de estas mediciones se resumen en las siguientes tablas 3 y 4 (mediciones en mPa.s se midieron utilizando un viscosímetro Brookfield, todas las mediciones son a 25 C y medidas en mPa.s.). Estos resultados dan lugar a las conclusiones siguientes:

- La adición de electrolitos / coadyuvantes aumenta la viscosidad de MCF.
- Los resultados indican que la viscosidad de MCF no se ve negativamente afectada por el nivel de electrolito/coadyuvante. Esto es muy diferente para la mayoría de los estructurantes.
- Una observación importante remarcada es que en ninguna de las muestras hubo separación de fase incluso después de 6 semanas de almacenamiento en horno a 35 Celsius. A las 6 semanas hubo pequeños cambios en la viscosidad pero nada que indicara una tendencia hacia pérdida de viscosidad significativa o ganancia de viscosidad significativa, generalmente indicando que MCF es relativamente estable para los electrolitos / coadyuvantes examinados.
- Los resultados son muy interesantes en tanto que demuestran que MCF es notablemente estable en una variedad de sistemas electrolito / coadyuvante que son muy diferentes químicamente.

Tabla 3: después 24 horas usando huso 3 a 30 r.p.m.

Sustancia química	0,1%	1,0%	2,0%	5,0%
Citrato sódico	2.600	2.600	2.800	3.200
Metasilicato de sodio	2.400	2.200	2.000	2.400
Sulfato magnésico	2.000	2.200	edición de la muestra	2.200
Cloruro sódico	2.800	2.000	2.800	2.800
Ácido cítrico	2.200	2.400	2.200	2.200
Sulfato sódico	2.800	2.800	2.800	2.800
Carbonato sódico	2.400	2.400	2.600	2.400

Tabla 4: después 6 semanas usando huso 3 a 30 r.p.m.

Sustancia química	0,1%	1,0%	2,0%	5,0%
Citrato sódico	2.800	2.800	2.800	3.000
Metasilicato de sodio	2.600	2.600	2.400	2.400
Sulfato magnésico	2.200	2.200	edición de la muestra	2.200
Cloruro sódico	2.600	2.400	2.800	2.600
Ácido cítrico	2.400	2.400	2.400	2.400
Sulfato sódico	2.600	2.600	2.600	2.800
Carbonato sódico	2.600	2.200	2.200	2.400

[0134] La Figura 1a muestra el perfil de esfuerzo *versus* velocidad de cizalladura de un 0,5% (p/p) de MCF en el sistema de agua. Las mediciones se realizaron utilizando un viscosímetro modelo Haake RV550 (rotor MV 1), de 1 a 1000 s⁻¹ y operado a 25 °C. Como se puede inferir de este perfil la curva es >>0, lo que es indicativo de suficiente estabilidad de flujo.

[0135] La Figura 1b muestra el perfil de esfuerzo *versus* velocidad de cizalladura de un 1,0% (p/p) de MCF en el sistema de agua. Las mediciones se hicieron utilizando un viscosímetro modelo Haake RV550 (rotor MV 1), de 1 a 1000 s⁻¹ y operado a 25 °C. Como se puede inferir de este perfil la curva es >>0, que es indicativo de suficiente estabilidad de flujo.

Ejemplo 8: Efecto del pH en la viscosidad

[0136] La Figura 2 muestra el perfil de viscosidad *versus* pH de un 0,6% (p/p) de MCF en el sistema de agua, cuyo pH se ajustó utilizando NaOH y HCl. Las mediciones se hicieron utilizando un viscosímetro modelo Haake RV550 (rotor MV 1), de 1 a 1000 s⁻¹ y operado a 25 °C. Como se puede inferir de este perfil la viscosidad se ve poco afectado por el valor de pH del sistema.

Ejemplo 9: Efecto de HCl en la estabilidad

5 [0137] Las figuras 3a, 3b y 3c muestran el perfil de velocidad de cizalladura *versus* viscosidad de un 1% (p/p) de MCF en el sistema de agua, que contiene 9% (p/p) de HCl, después de 1 hora, 24 horas y 48 horas, respectivamente. Las mediciones se hicieron utilizando un viscosímetro modelo Haake RV550 (rotor MV 1), de 1 a 1000 s⁻¹ y operado a 25 °C. Como se puede inferir de estas figuras el perfil no cambió sustancialmente durante el periodo de 48 horas de prueba. Esto es indicativo de la estabilidad del agente de estructuración de la presente invención en sistemas extremadamente ácidos.

Ejemplo 10: Efecto de partículas de CaCO₃ en la viscosidad

10 [0138] La Figura 4 muestra el perfil de velocidad de cizalladura *versus* viscosidad de los siguientes sistemas estructurados de MCF y muestras de control:

- 15
- 1% (p/p) MCF en agua del grifo
 - 10% (p/p) CaCO₃ en agua del grifo
 - 15 • 20% (p/p) CaCO₃ en agua del grifo
 - 1% (p/p) MCF + 10% (p/p) CaCO₃ en agua del grifo
 - 1% (p/p) MCF + 20% (p/p) CaCO₃ en agua del grifo

20 [0139] Las mediciones se hicieron utilizando un viscosímetro modelo Haake RV550 (rotor MV1), a 1 a 1000 s⁻¹ y operado a 25 °C. Como se puede inferir de esta figura, la presencia de partículas de material no soluble (CaCO₃) no cambia sustancialmente el perfil. La presencia de tales partículas aumenta ligeramente la viscosidad del sistema.

Ejemplo 11: efecto de blanqueo en la viscosidad

25 [0140] Una cantidad de MCF se sometió a tratamiento con silicato sódico, ácido pentaacético de dietilentriamina (DTPA) y H₂O₂ (ajuste de pH con NaOH y H₂SO₄), que resultó (después del lavado) en un producto con apariencia visual mejorada. La figura 5 muestra el perfil de velocidad de cizalladura *versus* viscosidad de los siguientes sistemas estructurados de MCF y muestras de control:

- 30
- 0,6% (p/p) MCF en agua del grifo
 - 0,6% (p/p) MCF blanqueado en agua del grifo
 - 0,8% (p/p) MCF en agua del grifo
 - 0,8% (p/p) MCF blanqueado en agua del grifo
 - 1,0% (p/p) MCF en agua del grifo
 - 35 • 1,0% (p/p) MCF blanqueado en agua del grifo

40 [0141] Las mediciones se hicieron utilizando un viscosímetro modelo Haake RV550 (rotor MV1), a 1 a 1000 s⁻¹ y operado a 25 °C. Como se puede inferir de esta figura, la aplicación de un paso de blanqueo para mejorar la apariencia visual del agente de estructuración de la invención sustancialmente no cambian el perfil.

REIVINDICACIONES

1. Detergente o producto de cuidado personal líquido que comprende:
- 5 (a) un medio acuoso;
 (b) un sistema surfactante; y
 (c) un agente de estructuración externa;
 donde dicho agente de estructuración externa comprende un material de celulosa parenquimal particulada que
 10 contiene, en peso en seco de dicho material de celulosa particulada, al menos 70% de celulosa, 0,5-10% de
 pectina y 1-15% de hemicelulosas; y donde dicho material de celulosa particulada **se caracteriza por** una
 dimensión principal media ponderada por volumen comprendida dentro del intervalo de 25-75 μm cuando se
 mide con un analizador de tamaño de partícula Malvern Mastersizer.
2. Detergente o producto de cuidado personal líquido según la reivindicación 1, donde el material de celulosa
 15 particulada se obtiene por un método que incluye las etapas de:
- a) proporcionar una célula parenquimal que contiene pulpa vegetal;
 b) someter a la célula parenquimal que contiene pulpa vegetal a tratamiento químico y/o enzimático
 provocando la degradación parcial y/o extracción de pectina y hemicelulosa;
 20 c) someter el material resultante de la etapa b) a un proceso de alta cizalladura, donde el tamaño de partícula
 del material de celulosa se reduce.
3. Detergente o producto de cuidado personal líquido según la reivindicación 1 o 2, donde el material de celulosa
 25 particulada se deriva de la pulpa de la remolacha azucarera.
4. Detergente o producto de cuidado personal líquido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde
 el material de celulosa particulada contiene, en peso en seco de dicho material de celulosa particulada, menos del
 5% de pectina, preferiblemente menos del 2,5%.
5. Detergente o producto de cuidado personal líquido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde
 30 el material de celulosa particulada contiene, en peso en seco de dicho material de celulosa particulada, 5-15% de
 hemicelulosas, preferiblemente 5-10%.
6. Detergente o producto de cuidado personal líquido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde
 35 la morfología del material de celulosa particulada **se caracteriza por** la presencia de estructuras en red de celulosa.
7. Detergente o producto de cuidado personal líquido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que
 comprende menos del 10% en peso de nanofibrillas de celulosa desenredadas.
8. Detergente o producto de cuidado personal líquido según la reivindicación 1, que comprende:
- 40 (a) medio acuoso;
 (b) 0,1-70% (p/p) de un sistema surfactante;
 (c) 0,01-5% (p/p) de agente de estructuración externa.
9. Detergente o producto de cuidado personal líquido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde
 45 el detergente y producto de cuidado personal líquido comprende menos del 0,05% en peso de celulosa bacteriana.
10. Detergente o producto de cuidado personal líquido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde
 50 el producto de detergente líquido es una formulación concentrada que comprende de 1 a 30% (p/p) de agua,
 preferiblemente 5 a 15% (p/p).
11. Detergente o producto de cuidado personal líquido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde
 55 la composición tiene una curva de tensión (en el eje y, medido en pascales) *versus* velocidad de cizalladura (en el
 eje x, medido en s^{-1}) de 0,05 a 0,75.
12. Detergente o producto de cuidado personal líquido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que
 comprende además (d) hasta 25% (p/p) de uno o más ingredientes complementarios.
13. Detergente o producto de cuidado personal líquido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde
 60 dicha composición es un producto seleccionado de productos de detergente para la ropa; productos de lavado de
 vajilla a mano; productos de lavado de vajilla a máquina; productos de limpieza para superficies duras, en particular
 aparatos sanitarios, inodoros, platos de ducha, bañeras, bidés, fregaderos, encimeras, paredes, suelos, ventanas;
 65 detergentes industriales; y productos de higiene personal líquidos, en particular champús, acondicionadores, geles y
 productos de cuidado del bebé.

14. Uso de un material de celulosa parenquimal particulada que contiene, en peso en seco de dicho material de celulosa particulada, al menos 70% de celulosa, 0,5-10% de pectina y 1-15% de hemicelulosa; y donde dicho material de celulosa particulada **se caracteriza por** una dimensión principal media ponderada por volumen comprendida dentro del intervalo de 25-75 μm cuando se mide con un analizador de tamaño de partícula Malvern Mastersizer; como un agente de estructuración externa en un producto de detergente líquido o un producto de cuidado personal líquido.

15. Uso según la reivindicación 14, donde el material de celulosa particulada se obtiene por el método que incluye las etapas de:

- a) proporcionar una célula parenquimal que contiene pulpa vegetal;
- b) someter la célula parenquimal que contiene pulpa vegetal a tratamiento químico y/o enzimático provocando la degradación parcial y/o la extracción de pectina y hemicelulosa;
- c) someter el material resultante de la etapa b) a un proceso de alta cizalladura, donde el tamaño de partícula del material de celulosa se reduce.

Fig. 1a

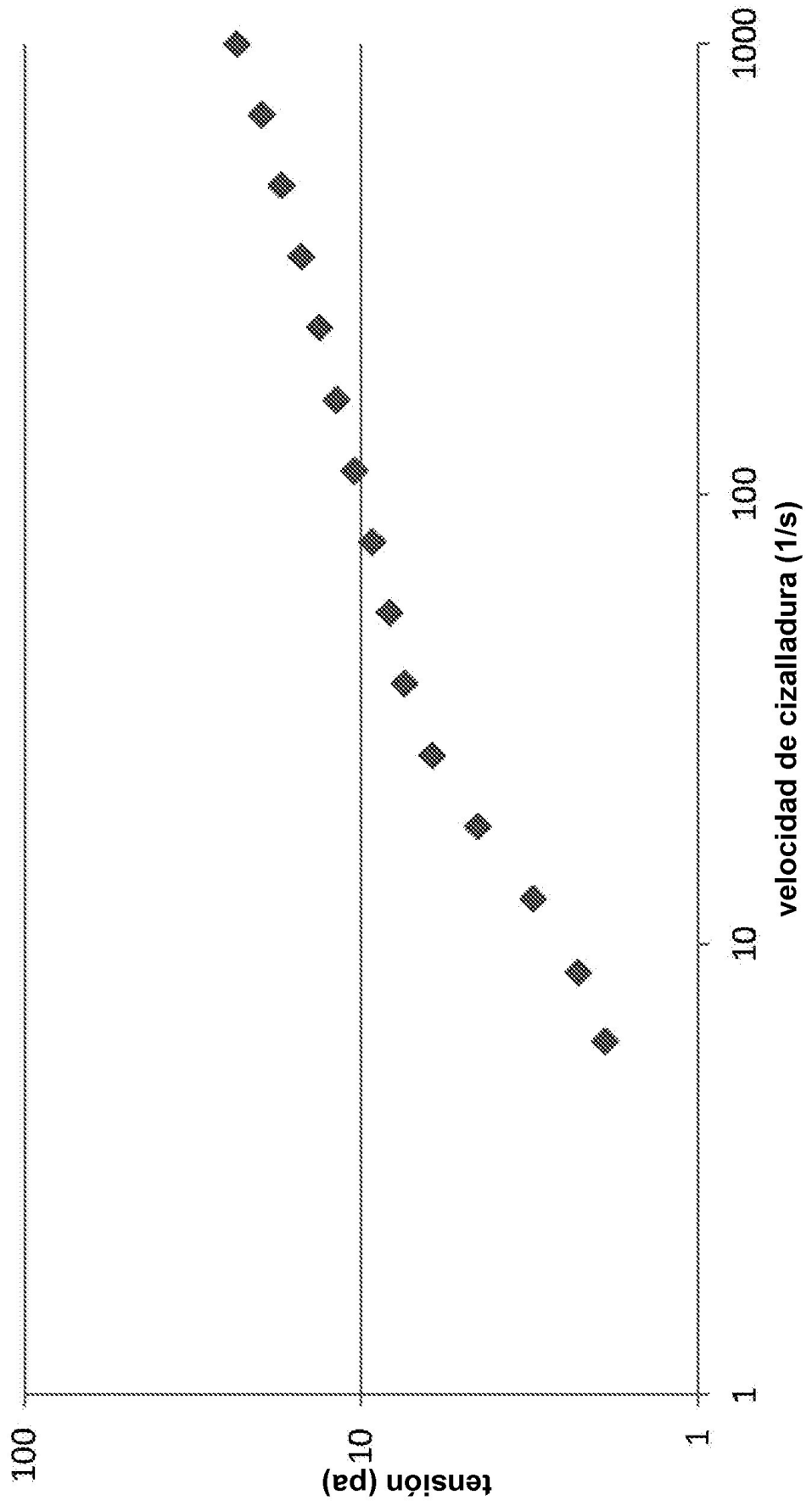


Fig. 1b

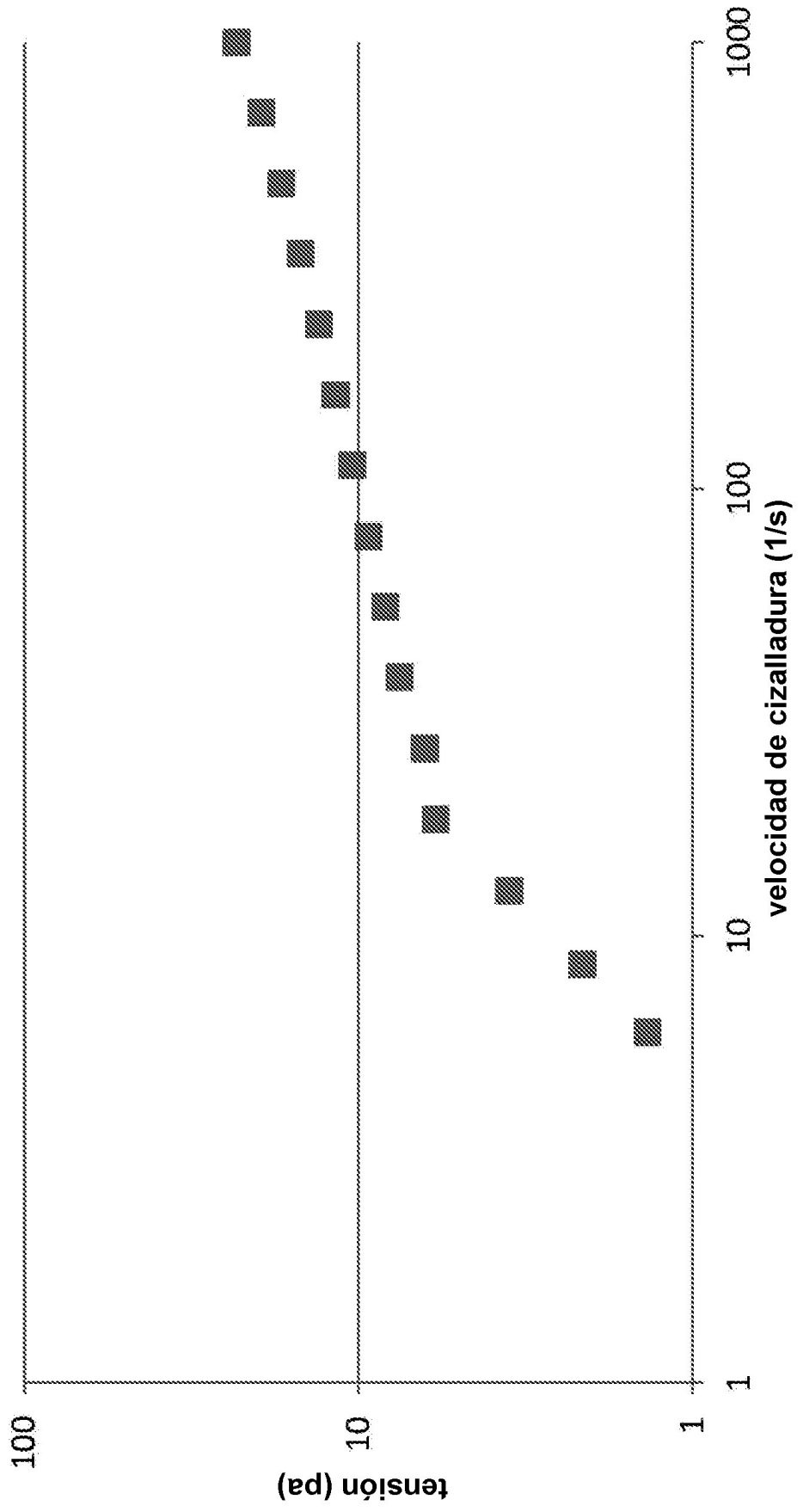


Fig. 2

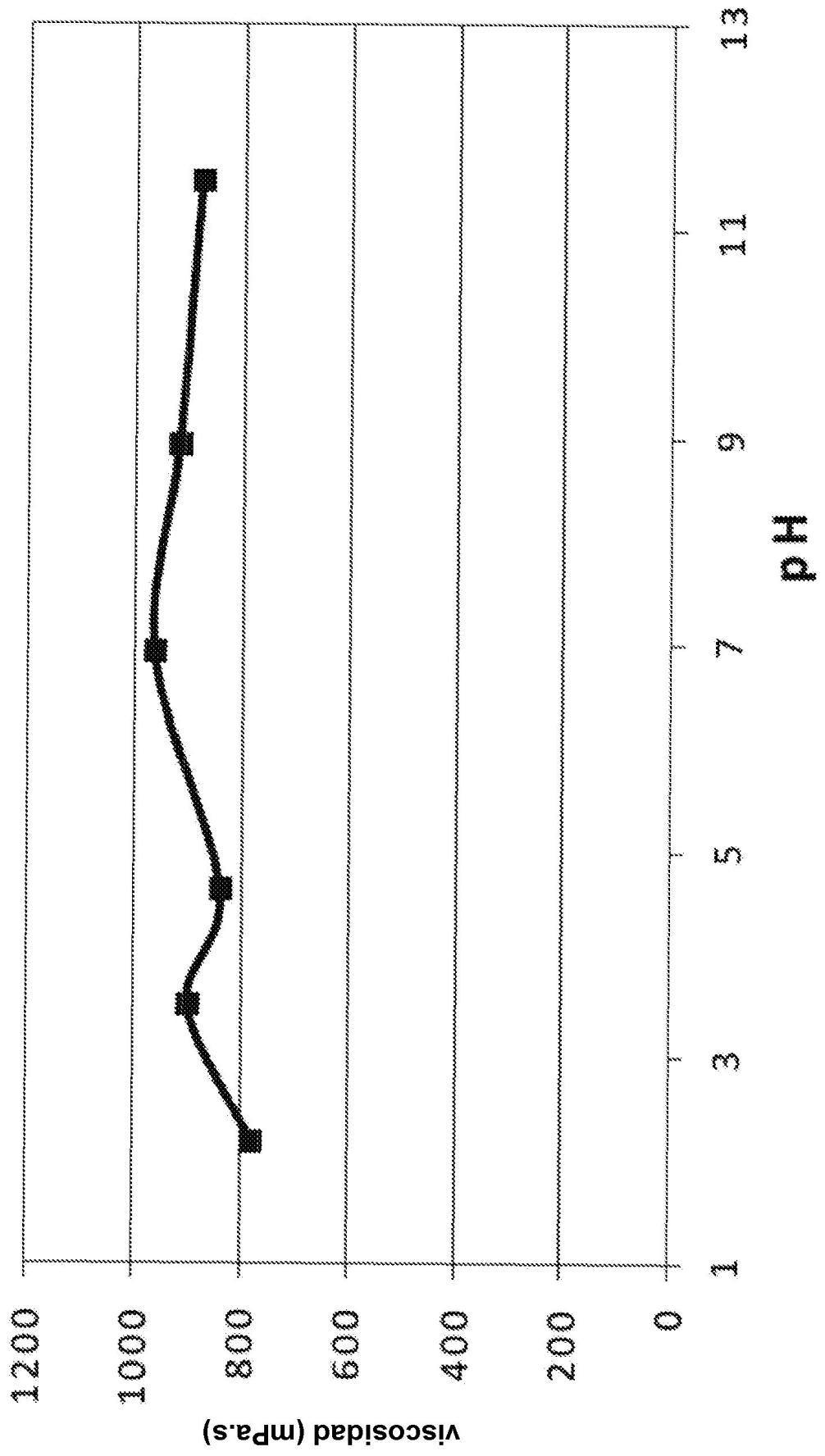


Fig. 3a

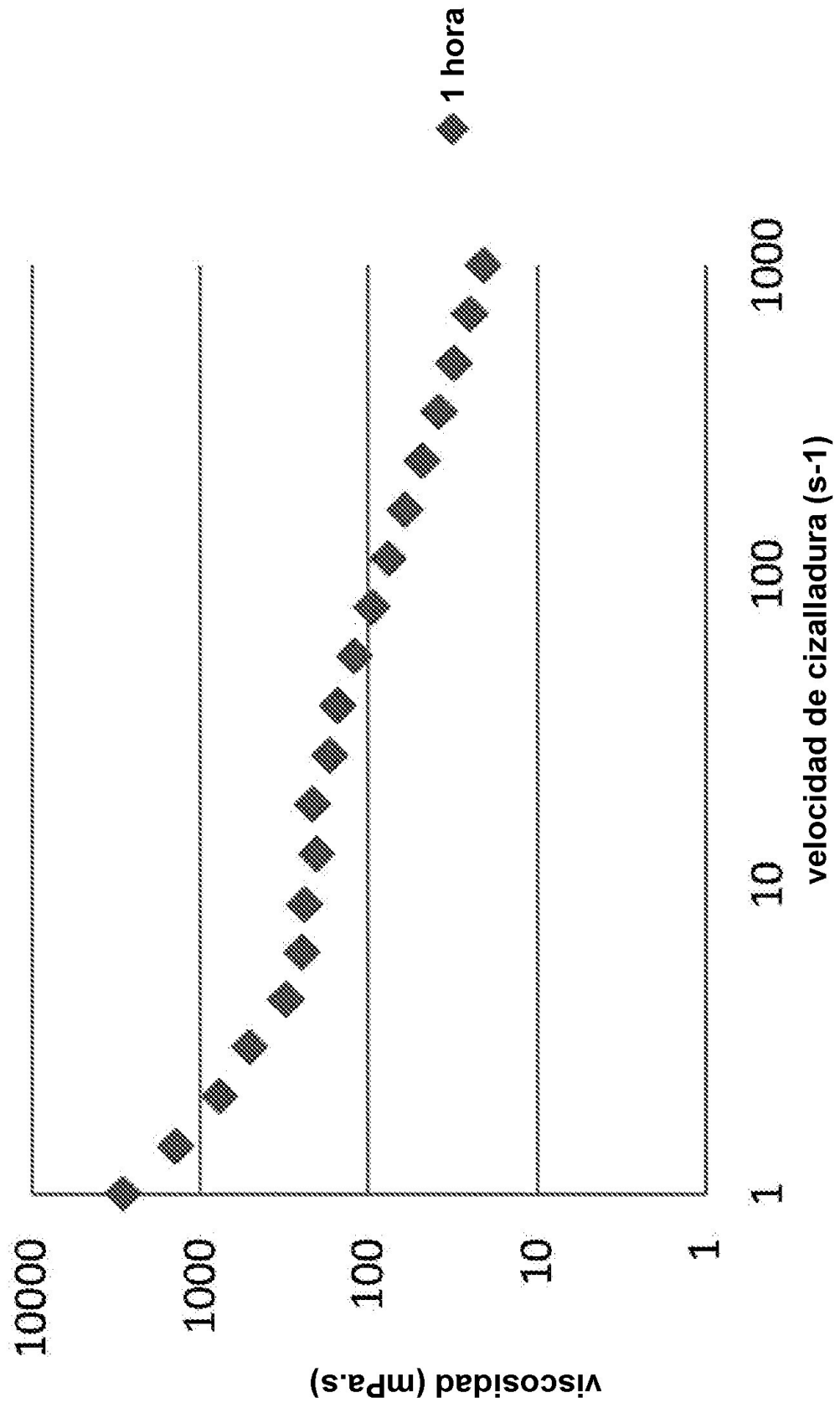


Fig. 3b

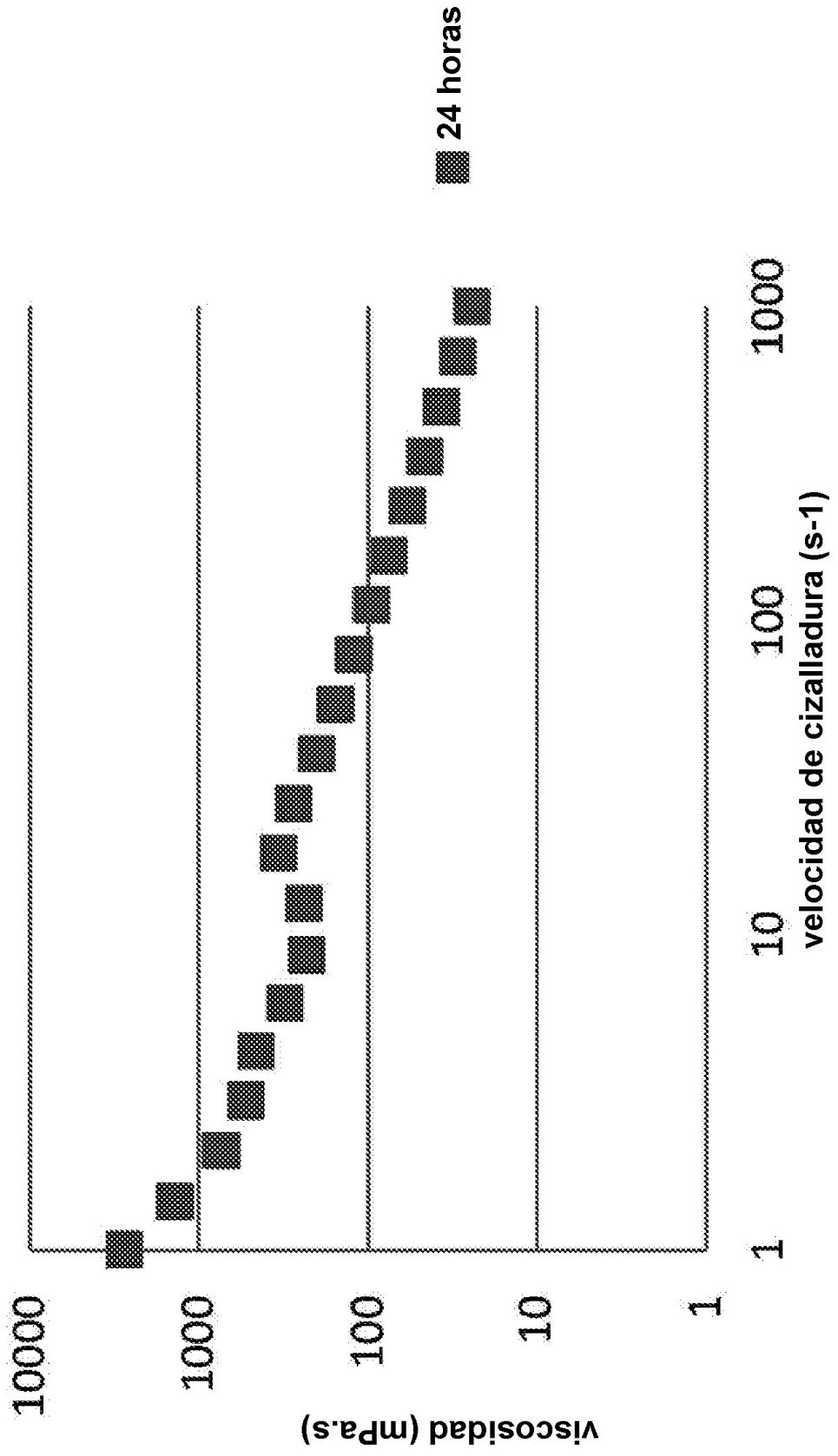
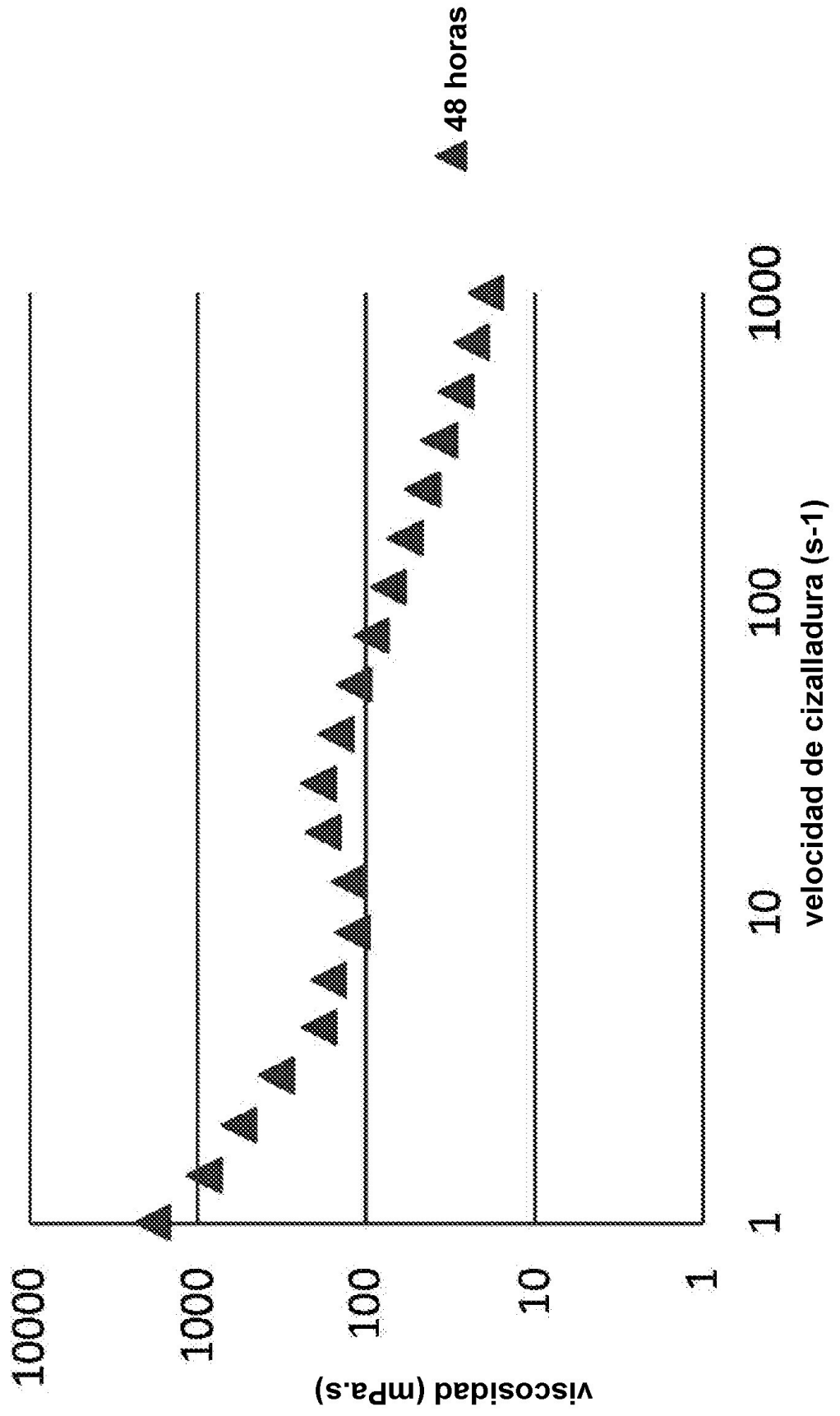


Fig. 3c



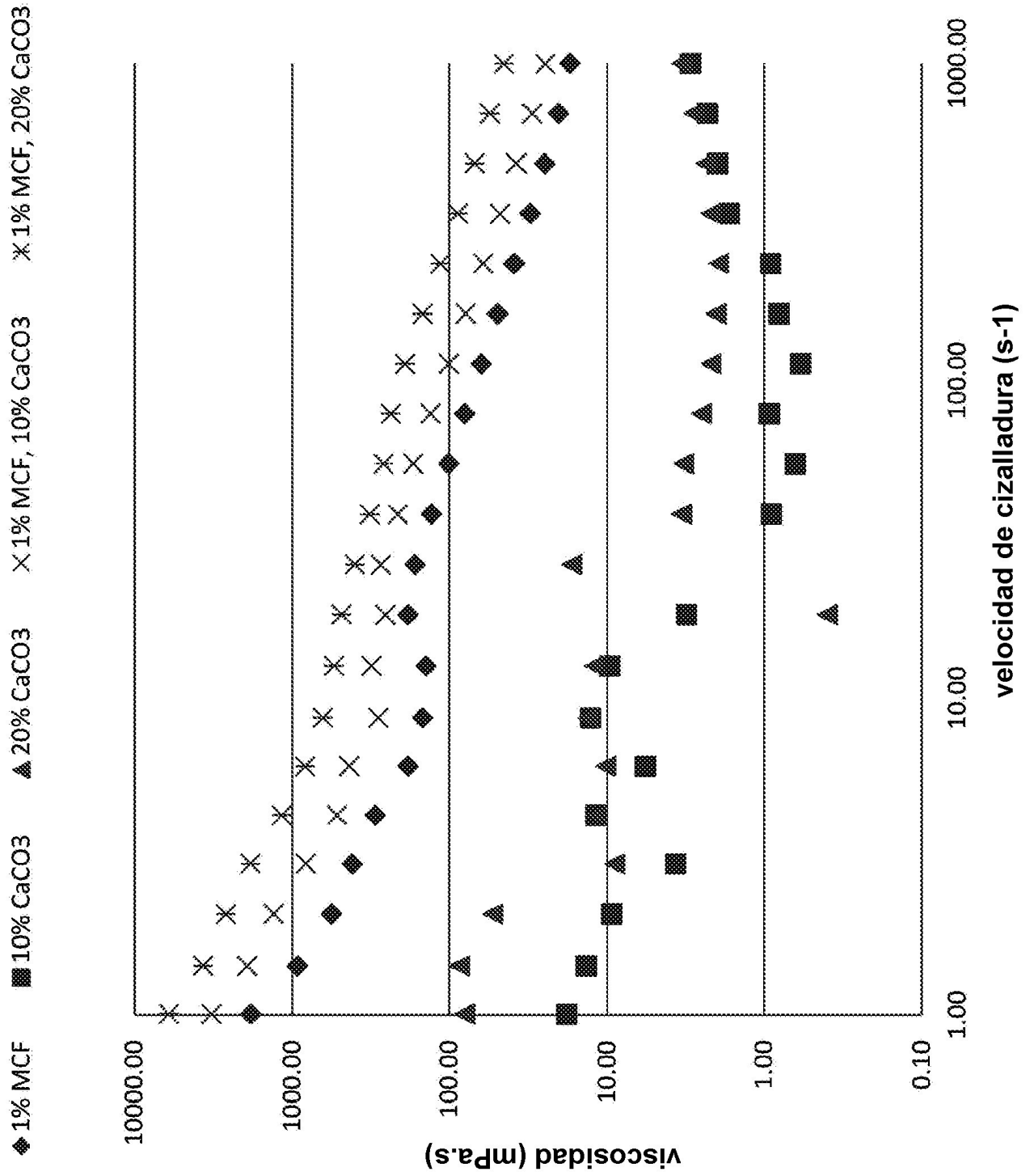


Fig. 4

Fig. 5

