

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 021**

51 Int. Cl.:

C11D 3/12 (2006.01)

C11D 3/382 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2014 PCT/EP2014/072247**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15059031**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2014 E 14792417 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 3060639**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un líquido detergente acuoso isotrópico externamente estructurado**

30 Prioridad:

22.10.2013 EP 13189785

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

18.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FAIRCLOUGH, COLETTE MARIE;
HOWARD, JANE;
QUENBY, SOPHIA ISABEL ALICE;
RYAN, PHILIP MICHAEL;
SANDERSON, ALASTAIR RICHARD y
WESTWELL, JEREMY ROBERT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 633 021 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

Procedimiento de fabricación de un líquido detergente acuoso isotrópico externamente estructurado

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un líquido detergente acuoso externamente estructurado, una premezcla homogenizada estructurada de polvo de arcilla y fibra cítrica para su uso en el procedimiento y un líquido detergente acuoso externamente estructurado resultante preparado usando la premezcla homogenizada estructurada.

Antecedentes de la invención

10 Las composiciones de detergente líquido isotrópico no tienen ninguna capacidad innata para suspender partículas sólidas, por ejemplo, indicadores y encapsulados. Si bien es posible obtener un medio de suspensión mediante la manipulación adecuada de los niveles de tensioactivo y electrolito, tales procedimientos imponen restricciones no deseables a la composición. Esto ha conducido al uso de los denominados «estructurantes» externos, a través de los que ahora es posible lograr la función de suspensión requerida sin imponer restricciones limitantes a los niveles de los componentes en la composición.

15 El término «externo» usado en el presente documento en relación con los estructurantes se refiere a los reactivos que pueden añadirse a una formulación, mientras que se mantienen las propiedades de fluidos deseadas. Esto contrasta con los estructurantes «internos» que estructuran líquidos detergentes desde el interior usando, por ejemplo, electrolitos o sales y que conducen a la formación de una fase laminar o «gel» que puede suspender partículas sólidas. Si bien el uso de estructurantes internos puede ser una manera rentable de crear propiedades de
20 suspensión para partículas dentro de un detergente, tales formulaciones poseen a menudo una viscosidad que es demasiado alta, dando como resultado la necesidad de modificadores reológicos. Por el contrario, a menudo se prefiere usar reactivos que pueden añadirse a una formulación «externamente» mientras se mantienen las propiedades de fluidos.

25 Existen numerosos estructurantes empleados en aplicaciones de detergentes. Un ejemplo de un estructurante externo es la fibra cítrica. Las composiciones que comprenden fibra cítrica y el uso de la misma en productos alimenticios y composiciones para el cuidado personal se describen en los documentos US2004/0086626 y US2009/269376.

30 Además, la compatibilidad de una composición de detergente líquido estructurado de fibra cítrica con las enzimas para el cuidado y la limpieza se describe en el documento WO 2012/052306. El uso de fibra cítrica en combinación con un polímero de deposición catiónico (goma de guar cuaternizada de Jaguar) para champú anticasta también se desvela en el documento WO2012/019934. El documento US 7981855 desvela composiciones de tensioactivo de líquido detergente que comprenden hasta el 15 % en peso de tensioactivo, incluyendo al menos el 1 % en peso de tensioactivo aniónico, hasta el 2 % en peso de celulosa bacteriana (preferentemente MFC) y del 0,001 al 5 % en peso de fibras cítricas.

35 Desafortunadamente, existen desventajas cuando se usa fibra cítrica activada como estructurante para formulaciones de detergentes, especialmente cuando se usa a niveles de límite elástico suficientemente altos para suspender partículas sólidas ya que esto puede conducir a la retención de residuos en recipientes cuando, por ejemplo, se vierte una composición líquida de un recipiente. Además, a menudo es imposible obtener los niveles requeridos de estabilidad en una composición cuando se usan fibras cítricas solas como estructurante externo sin
40 procedimiento excesivo de las fibras de pulpa cítricas.

Otro sistema conocido para la suspensión de partículas sólidas es una combinación de arcilla y un polímero modificador reológico, tal como se desvela en el documento EP1402877 (Rohm y Haas) y Research Disclosure, junio de 2000, n.º 434, páginas 1032-1033.

45 La arcilla se ha usado previamente en formulaciones de detergentes en forma líquida como sol de arcilla. El sol de arcilla difiere del polvo de arcilla en que la arcilla se predispersa y normalmente se estabiliza con ingredientes adicionales patentados por los proveedores. Mientras que, el uso de sol de arcilla ofrece algunas ventajas únicas sobre el uso de polvo de arcilla en términos de la facilidad de manipulación del sol, reduciendo de este modo los problemas inherentes de seguridad que surgen de la inhalación de polvo de arcilla durante el procesamiento, el uso de sol de arcilla produce problemas alternativos que necesitan abordarse para permitir un procesamiento eficaz.
50 Tales problemas incluyen la necesidad del uso de un conservante ya que la arcilla está en forma líquida, así como mayores costes de procesamiento debido al alto precio del sol de arcilla y el gasto adicional incurrido para procesar una mezcla de sol en un líquido detergente.

55 Además, una desventaja de usar arcillas como un agente espesante principal en composiciones de detergentes que son propensas a la interacción con otros ingredientes, con el resultado de que la viscosidad de la composición cambia a lo largo del tiempo y puede producirse sinéresis.

5 Si bien también existen formulaciones que usan fibra cítrica en combinación con sol de arcilla como los estructurantes externos, también se ha encontrado que tales formulaciones presentan problemas de estabilidad. En un intento de reducir los costes de formulación y superar los problemas asociados con las formulaciones de detergente conocidas, los presentes inventores han diseñado ahora un procedimiento mejorado y novedoso que permite el coprocesamiento de estructurantes, específicamente polvo de arcilla y fibra cítrica, superando de este modo los problemas de fabricación inherentes y el aumento de los costes.

10 Además, los presentes inventores han diseñado ahora un procedimiento novedoso mediante el que el polvo de arcilla puede coprocesarse de manera satisfactoria con fibra de pulpa cítrica para lograr un sistema de estructurantes eficaz que supera los problemas de la técnica anterior experimentados previamente cuando se usan estructurantes solos o en combinación.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para fabricar premezclas de coestructurantes para su uso en líquidos detergentes acuosos isotrópicos externamente estructurados que superen los problemas asociados con los procedimientos actuales.

15 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar una formulación de premezcla de detergente que comprende estructurantes coprocesados y un líquido detergente acuoso isotrópico externamente estructurado que comprende la misma.

Sumario de la invención

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para fabricar una formulación de líquido detergente acuoso externamente estructurado que comprende las etapas de:

- 20 i) formar una premezcla de fibra cítrica y polvo de arcilla hinchable en agua; seguido de
ii) hacer pasar la premezcla de estructurantes externos a través de un homogenizador de alta presión para formar una premezcla homogenizada estructurante, seguido de añadir a la premezcla homogenizada estructurante;
25 iii) al menos el 2 % en peso de tensioactivo; y
iv) al menos el 0,001 % en peso de partículas sólidas no de arcilla y moler para formar la formulación de líquido detergente estructurado externamente acuoso.

30 Se prefiere que la premezcla de polvo de arcilla hinchable en agua y fibra cítrica se haga pasar a través del homogenizador de alta presión a una presión de entre 5.000 y 80.000 kPa. Más preferentemente, la premezcla de polvo de arcilla hinchable en agua y fibra cítrica se hace pasar a través del homogenizador de alta presión a una presión de entre 7.000 y 70.000 kPa.

Tales presiones son presiones absolutas.

35 Hacer pasar la premezcla de fibra cítrica y polvo de arcilla hinchable en agua a través del homogenizador de alta presión conduce a la alteración estructural y la hidratación de las fibras cítricas y el polvo de arcilla que forman la premezcla homogenizada estructurante. La premezcla homogenizada estructurante se dispersa después con el tensioactivo y las partículas no de arcilla para formar la formulación de líquido detergente estructurado externamente acuoso.

40 En la presente invención, los tensioactivos externos son, por lo tanto, fibra de pulpa cítrica y arcilla hinchable en agua, preferentemente, arcilla laponita, que se han sometido a un tratamiento mecánico y son, por lo tanto, capaces de absorber al menos 15 veces su propio peso seco de agua. Más preferentemente, la fibra de pulpa cítrica y la arcilla hinchable en agua absorben al menos 20 veces su peso de agua.

Se prefiere que la premezcla comprenda preferentemente polvo de arcilla en una cantidad de al menos el 0,04 % en peso y fibra de pulpa cítrica activada en una cantidad de al menos el 0,02 % en peso. Más preferentemente, la cantidad de fibra de pulpa cítrica en la premezcla comprende del 0,02 al 2,5 % en peso. Lo más preferentemente, la cantidad de fibra de pulpa cítrica en la premezcla comprende del 0,04 al 1,5 % en peso.

45 Además, la cantidad de arcilla hinchable en agua en la premezcla comprende el 0,04 y el 5,0 % en peso. Lo más preferentemente, la cantidad de pulpa cítrica en la premezcla comprende del 0,06 al 3,0 % en peso.

También se prefiere que el intervalo de límite elástico de la premezcla homogenizada estructurante esté en el intervalo de 10 y 200 Pa. Más preferentemente, el intervalo de límite elástico de la premezcla homogenizada estructurante está en el intervalo de 15 y 140 Pa.

50 También, en relación al procedimiento de la presente invención, la preparación de la formulación de detergente requiere la adición de un tensioactivo en la que el tensioactivo comprende entre el 2 y el 70 % en peso de la formulación de detergente. Más preferentemente, la cantidad de tensioactivo en la formulación de detergente comprende del 3 al 50 % en peso. La cantidad de tensioactivo aniónico presente como parte de la cantidad total de tensioactivo comprende entre el 5 y el 70 % en peso, y la cantidad de tensioactivo anfótero presente como parte de

la cantidad total de tensioactivo comprende del 1 al 20 % en peso.

Además, también en relación al procedimiento de la presente invención, la formulación de detergente comprende la adición de una o más partículas no de arcilla que se seleccionan entre el grupo que comprende:

indicadores visuales, encapsulados de perfume, aditivos para el cuidado, e ingredientes para la limpieza.

5 La cantidad de partículas no de arcilla en la formulación de detergente preferentemente comprende entre el 0,001 y el 20 % en peso. Más preferentemente, la cantidad de partículas no de arcilla en la formulación de detergente comprende entre el 0,01 y el 10 % en peso.

Además, el procedimiento de fabricación de una formulación de detergente según la presente invención implica la adición de uno o más agentes antifúngicos y/o agentes antibacterianos. Un colorante también puede añadirse a la formulación de la presente invención.

La fibra cítrica se obtiene a partir de fruta cítrica y comprende ventajosamente la cáscara de limones y/o limas. Las fibras cítricas son capaces de absorber y unir al menos 15 veces su propio peso de agua, preferentemente al menos 20 veces e incluso hasta 30 veces su propio peso.

15 Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una premezcla homogenizada estructurante de arcilla hinchable en agua y pulpa de fibra cítrica para su uso en una formulación de líquido detergente acuoso externamente estructurado que comprende: al menos el 0,04 % en peso de arcilla hinchable en agua y al menos el 0,02 % en peso de fibra cítrica.

Más preferentemente, la cantidad de pulpa de fibra cítrica en la premezcla comprende del 0,02 al 2,5 % en peso. Lo más preferentemente, la cantidad de pulpa de fibra cítrica en la premezcla comprende del 0,04 al 1,5 % en peso.

20 Además, la cantidad de arcilla hinchable en agua en la premezcla comprende del 0,04 al 5,0 % en peso. Lo más preferentemente, la cantidad de arcilla hinchable en agua en la premezcla comprende del 0,06 al 3,0 % en peso.

Además, el intervalo de límite elástico de la premezcla comprende 10 y 200 Pa. Más preferentemente, el intervalo de límite elástico de la premezcla comprende 15 y 140 Pa. El intervalo de presión de la premezcla es preferentemente 5.000 y 80.000 kPa. Más preferentemente, el intervalo de presión de la premezcla es 7.000 y 70.000 kPa.

25 Los inventores han encontrado que el uso de una premezcla de arcilla hinchable en agua y fibras de pulpa cítricas ofrece una serie de beneficios cuando se preparan formulaciones de líquido detergente sobre el uso de fibras cítricas solas o arcilla hinchable en agua sola, o fibras cítricas activadas por separado combinadas después con una arcilla hinchable en agua.

30 Por consiguiente, según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una formulación de líquido detergente acuoso externamente estructurado obtenible usando el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende: fibra cítrica y polvo de arcilla hinchable en agua en la forma de una premezcla homogenizada, en la que la composición comprende:

- i) al menos el 0,04 % en peso de polvo de arcilla;
- ii) al menos el 0,02 % en peso de fibra de pulpa cítrica;
- 35 iii) al menos el 2 % en peso de tensioactivo; y
- iv) al menos el 0,001 % en peso de partículas sólidas no de arcilla.

La composición de líquido detergente acuoso externamente estructurado, según el segundo aspecto de la presente invención, comprende preferentemente una premezcla homogenizada de polvo de arcilla hinchable en agua y fibra cítrica que comprende un límite elástico entre 10 y 200 Pa. Más preferentemente, la premezcla homogenizada de polvo de arcilla y pulpa de fibra cítrica comprende un límite elástico de 12 a 170 Pa. Lo más preferentemente, la premezcla homogenizada de polvo de arcilla y pulpa de fibra cítrica comprende un límite elástico entre 15 y 140 Pa.

El nivel de pulpa de fibra cítrica en la formulación comprende del 0,02 al 2,5 % en peso. Más preferentemente, el nivel de pulpa cítrica en la formulación comprende del 0,02 al 0,16 % en peso.

45 El nivel de arcilla hinchable en agua en la formulación comprende del 0,04 al 0,5 % en peso. Más preferentemente, el nivel de arcilla hinchable en agua en la formulación comprende del 0,04 al 0,45 % en peso de arcilla.

La composición de líquido detergente acuoso externamente estructurado comprende preferentemente además uno o más agentes antifúngicos y/o agentes antibacterianos, y/o uno o más colorantes.

Además, la formulación de líquido detergente acuoso externamente estructurado comprende preferentemente fibra cítrica en un intervalo del 0,02 al 2,5 % en peso. Más preferentemente, la formulación de líquido detergente acuoso externamente estructurado comprende preferentemente pulpa de fibra cítrica en un intervalo del 0,02 al 0,16 % en peso.

Además, el polvo de arcilla está presente preferentemente en el intervalo del 0,04 al 0,5 % en peso. Más preferentemente, el polvo de arcilla está presente preferentemente en la formulación de líquido detergente acuoso externamente estructurado en el intervalo del 0,04 al 0,45 % en peso.

5 La presente invención, por lo tanto, proporciona un procedimiento mejorado para la fabricación de premezclas de coestructurantes para su uso en líquidos detergentes acuosos isotrópicos externamente estructurados; formulaciones de premezcla de detergente que comprenden estructurantes coprocesados y un líquido detergente acuoso isotrópico externamente estructurado que comprende las mismas, todas las cuales superan los problemas asociados con los procedimientos actuales.

10 Además, la presente invención proporciona también el beneficio adicional e inesperado de que, mientras que el límite elástico de la premezcla preparada de acuerdo con la presente invención se reduce con respecto a las premezclas formadas, por ejemplo, usando sol de arcilla y pulpa cítrica como estructurante procesado por separado; el límite elástico global de la formulación final aumenta. Por consiguiente, la formulación de detergente es capaz de suspender de manera satisfactoria las partículas sólidas presentes en la formulación sin pérdida de estabilidad.

Descripción detallada de la invención

15 Composiciones de detergente

1. Fibra cítrica activada

20 Las frutas cítricas (principalmente limones y limas) pueden estar sin exprimir para dejar un material de pared celular vegetal con algunos azúcares internamente contenidos y pectina. La «microestructura esponjosa», conocida como albedo, puede usarse para fabricar fibra cítrica en polvo y ácida. La estructura se seca, se tamiza y después se lava para aumentar el contenido de fibra. Los materiales secos son típicamente grandes (con fragmento celular de 100 micrómetros, que consiste en fibrillas unidas/enlazadas firmemente). Después de la molienda, se obtiene un material de fibra cítrica en polvo. Este procedimiento deja gran parte de la pared celular natural intacta, mientras se retiran los azúcares. Los materiales de fibra cítrica hinchable resultantes se usan típicamente como aditivos alimentarios y se emplean a menudo, por ejemplo, en mayonesa baja en grasa.

25 La microscopía muestra que la fibra cítrica en polvo es una mezcla heterogénea de partículas con diversos tamaños y formas. La mayor parte del material consiste en grumos agregados de paredes celulares y residuos de pared celular. Sin embargo, puede identificarse una serie de estructuras similares a tubos con un diámetro abierto de aproximadamente 10 micrómetros, a menudo dispuestas en agrupaciones. Estas, denominadas vasos del xilema, son canales de transporte de agua que se localizan en la cáscara de frutas cítricas. Los vasos del xilema consisten en pilas de células muertas, unidas entre sí para formar tubos relativamente largos, de 200 a 300 micrómetros de largo. Las partes exteriores de los tubos están reforzadas por lignina, que a menudo se deposita en anillos o hélices, evitando que los tubos se colapsen debido a las fuerzas capilares que actúan en las paredes del tubo durante el transporte de agua.

35 Un tipo preferido de fibra cítrica en polvo para composiciones de detergentes y usado de acuerdo con la presente invención está disponible a través de Herbafoods con el nombre comercial de fibra cítrica de tipo N Herbacel™ AQ+. Esta fibra cítrica tiene un contenido de fibra total (soluble e insoluble) mayor del 80 % en peso y un contenido de fibra soluble mayor del 20 % en peso. Se suministra como un polvo seco fino con bajo color y tiene una capacidad de unión de aproximadamente 20 kg de agua por kg de polvo.

40 Para obtener la estructura adecuada, la fibra cítrica en polvo se activa (se hidrata y se abre estructuralmente) a través de un procedimiento de dispersión de alta cizalla en agua con polvo de arcilla cuando se forma la premezcla de la presente invención. Es ventajoso incluir un conservante en la premezcla ya que la fibra cítrica activada dispersada es biodegradable.

45 Es deseable que la cizalla aplicada a la fibra cítrica no sea tan alta como para conducir a desfibrilación. Por consiguiente, si se usa un homogenizador de alta presión, se opera preferentemente entre 5.000 y 100.000 kPa, más preferentemente, entre 7.000 y 70.000 kPa. Cuanta más cizalla se aplique, menos densas serán las partículas resultantes. Si bien la morfología cambia mediante la alta cizalla, el tamaño del agregado del procedimiento no parece cambiar. En cambio, las fibras se descomponen y después llenan la fase acuosa. El procedimiento de cizalla también disgrega las partes externas de las paredes celulares de la fruta y estas son capaces de formar una matriz que estructura el agua fuera del volumen de la fibra original.

50 La fibra cítrica de la pulpa es mucho menos cara para producir la celulosa bacteriana.

2. Arcilla hinchable en agua

55 Las arcillas hinchables en agua adecuadas usadas en aplicaciones para el lavado de ropa son filosilicatos de aluminio hidratados, algunas veces con cantidades variables de hierro, magnesio, metales alcalinos, alcalinotérreos, y otros cationes. Las arcillas forman láminas hexagonales similares a las micas. Las arcillas son de grano ultrafino (normalmente se considera que tienen menos de 2 micrómetros de tamaño en clasificaciones estándares de tamaño

de partícula).

Las arcillas se citan comúnmente como 1:1 o 2:1. Las arcillas están construidas fundamentalmente de láminas tetraédricas y láminas octaédricas. Una arcilla 1:1 consiste en una lámina tetraédrica y una lámina octaédrica, y los ejemplos incluyen caolinita y serpentina. Una arcilla 2:1 consiste en una lámina octaédrica intercalada entre dos láminas tetraédricas y los ejemplos son illita, esmectita, y atapulgita.

El grupo esmectita incluye esmectitas dioctaédricas tales como montmorillonita y nontronita y esmectitas trioctaédricas, por ejemplo, saponita. También, bentonita, pirofilita, hectorita, sauconita, talco, beidellita. Otros tipos de arcilla 2:1 incluyen sepiolita o atapulgita, arcillas con largos canales de agua internos a su estructura. Los filosilicatos incluyen: Halloysita, Caolinita, Illita, Montmorillonita, Vermiculita, Talco, Palygorskita, Pirofilita. La montmorillonita es un filosilicato de esmectita $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La montmorillonita es un grupo filosilicato muy blando de minerales que típicamente se forman en cristales microscópicos para formar una arcilla. La montmorillonita es una arcilla 2:1, que significa que tiene 2 láminas tetraédricas que intercalan una lámina octaédrica central. Las partículas son en forma de placa con un diámetro promedio de aproximadamente un micrómetro. La montmorillonita es el principal constituyente de bentonita (un producto de meteorización de ceniza volcánica). La hectorita es una arcilla de esmectita natural con alto contenido de sílice. La hectorita natural es un mineral raro de arcilla blanda, grasienta y blanca.

Las arcillas hinchables en agua adecuadas incluyen: esmectitas, caolines, illitas, cloritas y atapulgitas. Los ejemplos específicos de tales arcillas incluyen bentonita, pirofilita, hectorita, saponita, sauconita, nontronita, talco y beidellita como arcillas de tipo esmectita. La arcilla hinchable en agua es preferentemente una arcilla de tipo esmectita.

Las arcillas de montmorillonita, incluso en presencia de agentes estabilizantes, son sensibles a la fuerza iónica. Estas pierden su eficacia de estructuración líquida a altos niveles de electrolitos normalmente presentes en muchas composiciones de detergentes. Las arcillas tienden a colapsarse sobre sí mismas o flocular en estas condiciones. Si este colapso se produce durante el almacenamiento, el líquido perderá su estabilidad física, se verá afectado por la sinéresis y/o sedimentación de sólidos.

La arcilla hinchable en agua preferida usada de acuerdo con la presente invención es una arcilla de tipo esmectita, seleccionada entre el grupo que consiste en Laponitas, silicato de aluminio, bentonita y sílice pirógena. Las hectoritas sintéticas comerciales preferidas son las Laponitas de BYK Additives (una entidad legal de Altana). Las hectoritas sintéticas particularmente preferidas son: Laponita S, Laponita ES, Laponita RD, Laponita RDS, Laponita XLS, Laponita ESL y Laponita EL. Laponita RD, XLG, D, EL, OG, y LV: son todas silicatos de litio, magnesio y sodio. Las más preferidas son Laponita EL, Laponita ESL y Laponita ES.

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

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

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

El tamaño de la arcilla es importante. Por tanto, las hectoritas sintéticas muy finas son especialmente preferidas debido a su tamaño de partícula pequeño. El tamaño de partícula es el tamaño de un grano discreto de arcilla humedecida. Un tamaño de partícula adecuado es de 0,001 a 1 micrómetros, más preferentemente de 0,005 a 0,5 micrómetros, y lo más preferentemente, de 0,01 a 0,1 micrómetros. La arcilla puede triturarse o aplastarse para obtener el tamaño promedio dentro del intervalo deseado.

La laponita tiene una dimensión máxima de tamaño de plaqueta promedio menor de 100 nm. La laponita tiene una estructura en capas que, en dispersión en agua, está en la forma de cristales en forma de disco siendo cada uno de un espesor de aproximadamente 1 nm y de un diámetro de aproximadamente 25 nm. Un tamaño de plaqueta pequeño proporciona una buena pulverización, reología y claridad. Preferentemente, la arcilla tiene un intervalo de tamaño de partícula en el intervalo coloidal. Típicamente, tales arcillas proporcionan una solución transparente cuando se hidratan, posiblemente debido a que las partículas de la arcilla no dispersan luz cuando la arcilla se hidrata y exfolia. Otras arcillas más grandes proporcionarían una viscosidad de cizalla baja según se requiera, pero las composiciones carecerán de claridad.

La más preferida como arcilla hinchable en agua para su uso en el procedimiento y las formulaciones de detergente de la presente invención es la arcilla sintética suministrada con el nombre de Laponita EL, ES o ESL a través de BYK Additives ya que combina un tamaño de grano muy pequeño con una tolerancia a la alta fuerza iónica tal como

se encuentra en los líquidos detergentes. La Laponita EL, ES o ESL forma una dispersión en agua y tiene una alta carga superficial. Se dice que esto le da una tolerancia mejorada al electrolito (incluyendo el tensioactivo aniónico). La Laponita EL, ES o ESL está disponible en formas de polvo como de sol. Cualquiera de ellas es adecuada para su uso en las composiciones de líquido detergente.

- 5 La laponita tiene una estructura en capas que, en dispersión en agua, está en la forma de cristales en forma de disco. Puede considerarse como un «polímero inorgánico» bidimensional en el que la fórmula empírica forma una célula unitaria en el cristal que tiene seis iones de magnesio octaédricos intercalados entre dos capas de cuatro átomos de silicio tetraédricos. Estos grupos se equilibran mediante veinte átomos de oxígeno y cuatro grupos hidroxilo. La altura de la célula unitaria representa el espesor del cristal de Laponita. La célula unitaria se repite
10 muchas veces en dos direcciones, dando como resultado el aspecto en forma de disco del cristal. Se ha estimado que un cristal de Laponita típico contiene hasta 2.000 de estas células unitarias. Las macromoléculas de este tamaño de partícula se conocen como coloides. Los espesantes minerales de arcilla naturales tales como la bentonita y la hectorita tienen una estructura cristalina en forma de disco similar pero tienen más de un orden de magnitud mayor en tamaño. El tamaño de partícula primario de Laponita es mucho menor que la hectorita o bentonita naturales. La estructura idealizada debe tener una carga neutra con seis iones de magnesio divalentes en la capa octaédrica, dando una carga positiva de doce. Sin embargo, en la práctica, algunos iones de magnesio están
15 sustituidos por iones de litio (monovalentes) y algunas posiciones están vacías. La arcilla tiene una carga negativa de 0,7 por célula unitaria, que se neutraliza durante la fabricación a medida que los iones de sodio se absorben en las superficies de los cristales. Los cristales se disponen en pilas que se mantienen juntas electrostáticamente compartiendo iones de sodio en la región de entrecapa entre cristales adyacentes. A 25 °C en agua de grifo y con agitación rápida, este procedimiento se completa sustancialmente después de 10 minutos. No se requiere mezclado de alta cizalla, temperatura elevada o dispersantes químicos. Una dispersión diluida de Laponita en agua desionizada puede seguir siendo una dispersión de baja viscosidad de cristales que no interactúan durante períodos de tiempo largos. La superficie del cristal tiene una carga negativa de 50 a 55 mmol.100^{g-1}. Los bordes del cristal
20 tienen pequeñas cargas positivas localizadas generadas mediante absorción de iones en la que termina la estructura de cristal. Esta carga positiva es típicamente de 4 a 5 mmol.100^{g-1}. La adición de compuestos polares en solución (por ejemplo, sales simples, tensioactivos, disolventes coalescentes, impurezas solubles y aditivos en pigmentos, cargas o aglutinantes, etc.) a la dispersión de Laponita reducirá la presión osmótica que mantiene los iones de sodio lejos de la superficie de la partícula. Esto causa que la doble capa eléctrica se contraiga y permita que la carga positiva más débil en el borde de los cristales interactúe con las superficies negativas de los cristales adyacentes.

El procedimiento puede continuar para dar una estructura de «castillo de naipes» que, en un sistema simple de Laponita, agua y sal, se ve como un gel altamente tixotrópico. El gel consiste en una única partícula floculada mantenida unida mediante fuerzas electrostáticas débiles.

- 35 La arcilla laponita hinchable en agua usada para formar la premezcla en el procedimiento de la presente invención está en forma de polvo y puede usarse en una cantidad de al menos el 0,04 % en peso.

Preferentemente, la arcilla laponita hinchable en agua puede usarse en una cantidad de al menos el 0,05 % en peso. Más preferentemente, la arcilla laponita hinchable en agua puede usarse en una cantidad de al menos el 0,06 % en peso.

- 40 Además, la arcilla hinchable en agua está presente preferentemente en una cantidad de no más del 3,5 % en peso. Más preferentemente, la arcilla hinchable en agua está presente en una cantidad de no más del 3 % en peso. Lo más preferentemente, la arcilla hinchable en agua está presente en una cantidad de no más del 2,5 % en peso.

La Laponita EL, ES y ESL también son un estructurante preferido para su uso con pulpa cítrica que contiene formulaciones tal como en la presente invención, ya que la arcilla permite el acceso a formulaciones de pulpa cítrica más bajas mediante el uso de la arcilla como un coestructurante.

- 45 De acuerdo con la presente invención, una premezcla estructurante de fibra cítrica activada y arcilla puede prepararse mediante molienda usando una mezcladora de alta cizalla, tal como una Silverson. En el procedimiento de la presente invención, la premezcla puede hacerse pasar a través de varias etapas de alta cizalla con el fin de asegurar una completa hidratación y dispersión de la fibra cítrica y la arcilla para formar una dispersión de fibra cítrica activada/polvo de arcilla.

- 50 Si bien la premezcla puede dejarse hidratar adicionalmente (o envejecer) después de una dispersión de alta cizalla, se prefiere que la premezcla activada se use mientras esté fresca.

Además, las premezclas homogenizadas a alta presión se prefieren sobre las premezclas molidas, ya que las primeras son más eficaces en peso para proporcionar una función de suspensión suficiente a los líquidos.

- 55 Se ha encontrado que el aumento de la presión de homogenización proporciona una mayor eficacia en peso adicional a la premezcla. Una presión operativa adecuada está en la región de 5.000 a 80.000 kPa. Más preferentemente, puede usarse una presión operativa en la región de 10.000 a 50.000 kPa.

Ya que a veces hay una falta de estabilidad en la formulación de detergente preparada a gran escala debido al

5 atrapamiento de aire dentro de la formulación, que a menudo se agrava por la micronización del aire durante la molienda, también se puede usar un aireador mecánico para retirar el aire suspendido y atrapado por el procedimiento de molienda de los líquidos estructurados. El uso de arcilla laponita hinchable en agua de flujo continuo y fibra de pulpa cítrica de acuerdo con la presente invención sirve para reducir la cantidad de aireación en la formulación, reduciendo de este modo la cantidad de desaireación mecánica, conduciendo a tiempos operativos más rápidos y a la reducción de los costes de producción.

10 El nivel de fibra cítrica activada en una premezcla preparada de acuerdo con la presente invención preferentemente se encuentra en el intervalo del 0,2 al 3 % en peso. Más preferentemente, el nivel de fibra cítrica activada en una premezcla preparada de acuerdo con la presente invención preferentemente se encuentra en el intervalo del 0,1 al 2 % en peso. Lo más preferentemente, el nivel de fibra cítrica activada en una premezcla preparada de acuerdo con la presente invención preferentemente se encuentra en el intervalo del 0,04 al 1,5 % en peso.

Sin embargo, será evidente para un lector experto que la concentración de fibra cítrica activada en la premezcla depende de la capacidad del equipo para tratar con la viscosidad más alta especialmente a concentraciones más altas.

15 Preferentemente, la cantidad de agua en la premezcla es al menos 20 veces mayor que la cantidad de fibras cítricas. Más preferentemente, la cantidad de agua en la premezcla es al menos 25 veces la cantidad de fibras cítricas. Incluso más preferentemente, la cantidad de agua en la premezcla es tanto como 50 veces la cantidad de fibras cítricas. También es ventajoso que exista agua en exceso con el fin de hidratar la fibra cítrica activada completamente. Las premezclas preferidas tienen un límite elástico medido de al menos 15 Pa medido usando una
20 copa dentada y geometría en pendiente a 25 °C.

Cuando se añade a una composición de detergente líquido, la fibra cítrica activada aumenta el límite elástico y la viscosidad de vertido de la composición a 21^{s-1} y la composición se denomina como líquido de fluidificación por cizalla. El límite elástico y la viscosidad a 21^{s-1} aumentan generalmente en línea con el nivel de fibra cítrica activada.

25 La fibra cítrica activada tiene la ventaja adicional de que es compatible con las enzimas usadas en las composiciones de detergentes para el lavado de ropa y para el cuidado del hogar.

La premezcla de arcilla hinchable en agua/pulpa cítrica preparada de acuerdo con la presente invención puede añadirse a una formulación de líquido detergente como un ingrediente postdosificado. Como alternativa, la formulación de líquido detergente puede formarse partiendo de una premezcla de arcilla hinchable en agua/pulpa cítrica preparada de acuerdo con la presente invención seguido de la adición de otros ingredientes, según se
30 requiera. Se requiere una cizalla alta para dispersar la premezcla en la formulación de detergente completamente, pero la función no es tan exigente como para la preparación de la premezcla.

La fibra cítrica activada también se beneficia del procesamiento libre de aire ya que este mejora la estabilidad de las composiciones líquidas resultantes, especialmente con respecto a la separación de la «capa transparente inferior». Es decir, el aire, particularmente el aire micronizado, se someterá a maduración en un molino dando como resultado una «elevación» no deseada o flotación del estructurante de fibras dentro de la formulación dando como resultado un aspecto desigual de la formulación de detergente.
35

Es deseable usar la fibra cítrica activada a un nivel suficientemente alto para asegurar que la red estructurante externa no se asiente en su propio peso. Si la red se asienta entonces cualquier partícula sólida suspendida se asienta con la red. Para evitar el atrapamiento de aire en la red estructurante, la cantidad de fibra cítrica activada se reduce preferentemente hasta próxima a un valor mínimo requerido para suspender partículas sólidas tales como, por ejemplo, fragancia encapsulada o huesos de aceitunas triturados usados en las composiciones para la limpieza del hogar.
40

También se ha encontrado que la presencia de arcilla como una porción del sistema estructurante externo también ayuda a reducir el nivel de la fibra cítrica activada necesaria en una composición de detergente.

45 Una premezcla estructurante de fibra cítrica activada/arcilla de acuerdo con la presente invención puede prepararse como alternativa mediante molienda usando una mezcladora de alta cizalla, tal como una Silverson. La premezcla de arcilla y fibra cítrica puede hacerse pasar a través de varias etapas de alta cizalla con el fin de asegurar una completa hidratación y dispersión de la fibra cítrica y arcilla para formar la dispersión de fibra cítrica activada. La premezcla puede dejarse hidratar adicionalmente (también conocido como envejecimiento) después de la dispersión de alta cizalla. Sin embargo, se prefiere que se use la premezcla activada mientras esté fresca, especialmente porque la premezcla está en un formato líquido, conduciendo a un problema aumentado de actividad microbiana con el tiempo si la premezcla no se usa en pocas horas.
50

Sin embargo, las premezclas homogenizadas a alta presión se prefieren sobre las premezclas molidas, ya que las primeras son más eficaces en cuanto a peso para proporcionar una función de suspensión suficiente a los líquidos. Además, el aumento de la presión de homogenización proporciona adicionalmente un aumento de la eficacia en cuanto al peso a la premezcla. Una presión operativa adecuada está en la región de 50.000 kPa.
55

3. Agua

Las composiciones de detergentes preparadas de acuerdo con la presente invención son acuosas y el agua forma la mayoría del disolvente en la composición. Los hidrotropos tales como propilén glicol y glicerol/glicerina también pueden incluirse como codisolventes en menor medida que el disolvente de agua. Se requiere agua en la composición con el fin de mantener otros componentes de la composición tales como, por ejemplo, tensioactivos, polímeros, aglutinantes solubles, enzimas, etc. en la solución. El agua a la que se hace referencia en la composición incluye tanto agua libre como cualquier agua unida. La cantidad de agua en la composición es preferentemente de al menos el 20 % en peso. Más preferentemente, la cantidad de agua en la composición es de al menos el 30 % en peso.

4. Sistema tensioactivo mixto

El uso de fibra cítrica activada y arcilla como estructurantes externos, significa que hay algunas limitaciones en el tipo o la cantidad del sistema tensioactivo mixto que puede emplearse en la composición de detergente. Sin embargo, los tensioactivos sintéticos preferentemente forman una parte principal del sistema tensioactivo. Las mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos sintéticos, o un sistema tensioactivo mixto completamente aniónico o mezclas de tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos pueden usarse todas según la elección del formulador para la función de limpieza requerida y la dosis requerida de la composición de detergente.

Además, los tensioactivos que forman el sistema tensioactivo mixto pueden elegirse entre los tensioactivos descritos en "Surface Active Agents", vol. 1, de Schwartz y Perry, Interscience, 1949, vol. 2, de Schwartz, Perry y Berch, Interscience, 1958, "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicado por la Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside Taschenbuch", H. Stache, 2ª ed., Carl Hauser Verlag, 1981.

La cantidad de tensioactivo en la composición puede variar del 3 al 75 % en peso. Más preferentemente, la cantidad de tensioactivo en la composición puede variar del 4 al 60 % en peso. Lo más preferentemente, la cantidad de tensioactivo en la composición puede variar del 6 al 50 % en peso. El destinatario experto también entenderá que la concentración de tensioactivo óptima dependerá en gran medida del tipo de producto y del modo de uso previsto.

El tensioactivo aniónico también puede incluir adicionalmente jabón (es decir, una sal de ácido graso). Un jabón preferido empleado en formulaciones de detergente según la presente invención está fabricado mediante la neutralización de ácido graso de coco hidrogenado, por ejemplo, Prifac® 5908 (de Croda). También pueden usarse mezclas de ácidos grasos saturados e insaturados. Los tensioactivos de detergente no iónicos son muy conocidos en la materia. Un tensioactivo no iónico preferido es un alcohol etoxilado C₁₂-C₁₈, que comprende de 3 a 9 unidades de óxido de etileno por molécula. Son más preferidos los alcoholes etoxilados lineales primarios C₁₂-C₁₅ con un promedio de entre 5 y 9 grupos de óxido de etileno. Más preferentemente, se emplean alcoholes etoxilados lineales con un promedio de 7 grupos de óxido de etileno.

Los ejemplos de tensioactivos aniónicos sintéticos adecuados incluyen: lauril sulfato de sodio, lauril éter sulfato de sodio, lauril sulfosuccinato de amonio, lauril sulfato de amonio, lauril éter fosfato de amonio, cocoil isetionato de sodio, lauroil isetionato de sodio, N-lauril sarcosinato de sodio. Lo más preferentemente, los tensioactivos aniónicos sintéticos comprenden el tensioactivo aniónico sintético sulfonato de alquilbenceno (LAS) u otro tensioactivo aniónico sintético como el alcohol etoxi-éter sulfato de sodio (SAES), lo más preferentemente, que comprende niveles altos de alcohol etoxi-éter sulfato de sodio C₁₂ (SLES). Se prefiere que la composición de detergente según la presente invención comprenda LAS.

Un sistema tensioactivo mixto preferido comprende materiales activos de detergente aniónicos y no iónicos sintéticos y opcionalmente tensioactivo anfótero, incluyendo óxido de amina.

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

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

Las composiciones de detergentes pueden comprender adicionalmente un tensioactivo anfótero, en las que el tensioactivo anfótero está presente en una concentración del 1 al 20 % en peso. Preferentemente, las composiciones de detergentes comprenden un tensioactivo anfótero presente en una concentración del 2 al 15 % en peso. Más preferentemente, las composiciones de detergentes comprenden un tensioactivo anfótero presente en una concentración del 3 al 12 % en peso del sistema tensioactivo mixto. Los ejemplos típicos de tensioactivos anfóteros y zwitteriónicos incluyen: alquil betaínas, alquilamido betaínas, óxidos de amina, aminopropionatos, aminoglicinatos, compuestos de imidazolinio anfótero, alquildimetilbetaínas o alquildipolietoxibetaínas.

5. Partículas no de arcilla suspendidas

La composición comprende partículas no de arcilla suspendidas. Estas partículas son preferentemente sólidas; es

decir, no son ni líquidas ni gaseosas. Sin embargo, dentro del término sólido se incluye partículas con envolturas sólidas deformables o rígidas que pueden contener después fluidos. Por ejemplo, las partículas sólidas pueden ser microcápsulas tales como encapsulados de perfume, o aditivos para el cuidado en forma encapsulada. Las partículas pueden adoptar la forma de ingredientes insolubles tales como siliconas, materiales de amonio cuaternario, polímeros insolubles, abrillantadores ópticos insolubles y otros agentes beneficiosos conocidos tal como se describen, por ejemplo, en el documento EP1328616. La cantidad de partículas suspendidas pueden ser del 0,001 hasta el 10 o incluso el 20 % en peso. Un tipo de partícula sólida que va a suspenderse es un indicador visual, por ejemplo, el tipo de indicador de película plana en el documento EP13119706. El propio indicador puede contener un componente segregado de la composición de detergente. Debido a que el indicador debe ser soluble en agua, pero insoluble en la composición, está convenientemente fabricado a partir de un alcohol polivinílico modificado que es insoluble en presencia del sistema tensioactivo mixto. En cuyo caso, la composición de detergente comprende preferentemente al menos el 5 % en peso de tensioactivo aniónico.

Las partículas no de arcilla suspendidas pueden ser de cualquier tipo. Esto incluye los encapsulados de perfume, los encapsulados para el cuidado y/o indicadores visuales o ingredientes para la limpieza suspendidos, opacificantes sólidos tales como mica u otros materiales nacarados suspendidos y mezclas de estos materiales. Cuanto más se aproxime la densidad de las partículas en suspensión a la del líquido detergente, y cuanto más espeso sea el líquido detergente antes de la adición de los estructurantes externos, mayor será la cantidad de partículas que pueden estar suspendidas en la formulación de detergente. Típicamente, puede suspenderse establemente hasta el 5 % en peso de partículas suspendidas usando el sistema estructurante externo mixto; sin embargo, son posibles las cantidades de hasta el 20 % en peso.

La suspensión se logra a través de la provisión de un límite elástico. El límite elástico tiene que ser mayor que la tensión impuesta sobre la red por las microcápsulas o los indicadores, de lo contrario, la red se rompe y las partículas se pueden hundir o flotar dependiendo de si son más densas o no que el líquido base. Las microcápsulas de perfumes tienen una flotabilidad casi neutra y son pequeñas, por lo que el límite elástico requerido es bajo. Las burbujas de aire son más grandes y tienen la mayor diferencia de densidad y, por lo tanto, requieren un límite elástico alto (mayor de 0,5 Pa, dependiendo del tamaño de burbuja). Si el límite elástico no es demasiado alto, las burbujas de aire pueden escapar flotando y soltándose de la superficie.

Las microcápsulas preferentemente comprenden una envoltura sólida. Las microcápsulas que llevan una carga aniónica deben dispersarse bien para evitar problemas de aglomeración. También pueden usarse microcápsulas con una carga catiónica. La microcápsula puede tener una envoltura de melamina formaldehído, y puede tener adyuvantes de deposición que decoran la envoltura tales como polisacárido o xiloglucano. Otro material de envoltura adecuado puede seleccionarse entre (poli)urea, (poli)uretano, almidón, e hidroxil propil celulosa. Sin embargo, se prefiere que la microcápsula comprenda una envoltura de melamina formaldehído depositada en la parte exterior con polisacáridos o xiloglucano.

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

Es ventajoso tener una distribución de tamaño de partícula muy estrecha, por ejemplo, el 90 % en peso de microcápsulas en el intervalo de 8 a 11 micrómetros. Las microcápsulas en el intervalo de 2 a 5 micrómetros no pueden dispersarse tan eficazmente debido a la alta área superficial de las partículas más pequeñas.

Preferentemente, la composición comprende al menos el 0,01 % en peso de microcápsulas, preferentemente con una carga aniónica. Tales microcápsulas pueden entregar una diversidad de agentes beneficiosos mediante deposición en sustratos tales como tejido para lavado de ropa. Para obtener el máximo beneficio, las microcápsulas deben dispersarse bien a través de la composición de detergente líquido y la gran mayoría de las microcápsulas no deben aglomerarse significativamente. Cualquier microcápsula que se aglomere durante la fabricación del líquido permanece así en el recipiente y, de este modo, se dispensará desigualmente durante el uso de la composición. Esto es altamente no deseable. El contenido de las microcápsulas es normalmente líquido. Por ejemplo, fragancias, los aceites, los aditivos suavizantes de tejidos y los aditivos de cuidado de tejidos son posibles contenidos. Las microcápsulas preferidas son partículas denominadas microcápsulas de núcleo en envoltura. Tal como se usa en el presente documento, el término microcápsulas de núcleo en envoltura se refiere a encapsulados mediante los que una envoltura que es sustancialmente o totalmente insoluble en agua a 40 °C rodea un núcleo que comprende o consiste en un agente beneficioso (que es líquido o se dispersa en un vehículo líquido).

Tales microcápsulas son las que se describen en el documento US-A-5 066 419 que tienen un revestimiento quebradizo, preferentemente un polímero de aminoplasto. Preferentemente, el revestimiento es el producto de reacción de una amina seleccionada entre urea y melamina, o mezclas de las mismas, y un aldehído seleccionado entre formaldehído, acetaldehído, glutaraldehído o mezclas de los mismos. Preferentemente, el revestimiento es del 1 al 30 % en peso de las partículas.

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

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

Una clase preferida de microcápsulas de perfume de núcleo en envoltura comprende las que se desvelan en el documento WO 2006/066654 A1. Estas comprenden un núcleo que tiene de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 50 % en peso de perfume dispersado entre aproximadamente el 95 % y aproximadamente el 50 % en peso de un material de vehículo. Este material de vehículo preferentemente es un material de vehículo de alcohol graso o éster graso sólido no polimérico, o mezclas de los mismos. Preferentemente, los ésteres o alcoholes tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 y un punto de fundición de aproximadamente 37 °C a aproximadamente 80 °C, y son sustancialmente insolubles en agua. El núcleo que comprende el perfume y el material de vehículo están revestidos en un revestimiento sustancialmente insoluble en agua sobre sus superficies externas. Se desvelan microcápsulas similares en el documento US 5.154.842 y estas también son adecuadas.

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

6. Composiciones de detergente líquido

Las composiciones tienen un límite elástico suficiente, también denominado tensión crítica, de al menos 0,08 Pa. Preferentemente, las composiciones de detergentes tienen un límite elástico de al menos 0,09 Pa. Más preferentemente, las composiciones de detergentes tienen un límite elástico de al menos 0,1 Pa, e incluso al menos 0,15 Pa medido a 25 °C. Estos niveles crecientes de límite elástico son capaces de suspender partículas de una densidad cada vez más diferente del líquido a granel. Se ha encontrado que un límite elástico de 0,09 Pa es suficiente para suspender la mayoría de los tipos de encapsulados de perfume. La arcilla pura es inestable y no puede proporcionar una estructuración eficaz de una composición de líquido detergente isotrópico acuoso. El sistema de estructuración externo mixto también permanece disperso; ni flota (para dar la separación de una capa inferior transparente) ni se hunde (para dar la separación de una capa superior transparente). Esta autosuspensión se logra asegurando que el sistema de estructuración quiera ocupar todo el volumen del líquido detergente. Esta es una función de las cantidades de arcilla y fibra cítrica activada usadas. Para obtener esto a partir de fibra cítrica activada sola se ha encontrado que la generación de un límite elástico tan alto que las burbujas se suspenden y después estas desestabilicen la red estructurante.

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

La limpieza puede llevarse a cabo simplemente dejando el sustrato en contacto durante un período de tiempo suficiente con un medio líquido constituido por o preparado a partir de la composición de limpieza líquida. Preferentemente, sin embargo, se agita el medio de limpieza sobre o que contiene el sustrato.

Forma del producto

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

A lo largo de esta memoria descriptiva, todas las viscosidades indicadas son las medidas a una velocidad de cizalla de 21s^{-1} y a una temperatura de 25 °C a menos que se indique lo contrario. Esta velocidad de cizalla es la velocidad de cizalla que normalmente se ejerce sobre el líquido cuando se vierte desde una botella. Las composiciones de detergente líquido según la invención son líquidos de fluidificación por cizalla.

50 Procedimiento de fabricación

En los niveles más altos de fibra cítrica activada y arcilla hinchable en agua necesarios para suspender partículas más pesadas, la cantidad de agua que se puede retirar de una base para compensar la premezcla por separado se vuelve demasiado grande, por tanto, la postdosificación de una premezcla estructurante no es una opción viable. En lugar de composiciones de detergentes estructuradas, se pueden preparar partiendo de la fibra activada/arcilla hinchable en agua a la que se añaden los otros ingredientes en su orden de adición normal. Además de permitir la incorporación del nivel más alto de fibra activada/arcilla en el líquido detergente, esto tiene la ventaja adicional de

que continúa la dispersión de la fibra activada mediante alta cizalla durante la adición de los últimos ingredientes en lugar de ser una etapa posterior a la cizalla, reduciendo de este modo el tiempo de los lotes. También se ha encontrado que la mejor puesta en práctica es desairear la composición líquida antes de rellenarla en recipientes. Sin embargo, el sistema estructurante externo permite más flexibilidad en el procedimiento y esta etapa no es esencial.

Ingredientes opcionales

Se ha encontrado que la fibra cítrica activada y la arcilla hinchable en agua son compatibles con los ingredientes habituales que se pueden encontrar en líquidos detergentes. Entre los que se pueden mencionar, a modo de ejemplos: espesantes poliméricos; enzimas, particularmente: lipasa, celulasa, proteasa, mananasa, amilasa y pectato liasa; polímeros de limpieza, incluyendo polietileniminas etoxiladas (EPEI) y polímeros de liberación de suciedad de poliéster; agentes quelantes o secuestrantes, incluyendo HEDP (ácido 1-hidroxietiliden-1,1,-difosfónico) que está disponible, por ejemplo, como Dequest® 2010 a través de Thermphos; mejoradores de la detergencia; hidrotropos; agentes de neutralización y de ajuste de pH; abrillantadores ópticos; antioxidantes y otros conservantes, tales como agentes antimicrobianos incluyendo Proxel®; otros principios activos, adyuvantes de procesamiento, colorantes o pigmentos, vehículos, fragancias, supresores de espuma o reforzadores de espuma, agentes quelantes, agentes de retirada/antiredeposición de suciedad de arcilla, suavizantes de tejidos, agentes de inhibición de transferencia de colorante, y catalizadores de metales de transición en una composición sustancialmente que carece de especies de peróxigeno.

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

Embalaje

Las composiciones pueden embalsarse en cualquier forma de recipiente. Típicamente, una botella de plástico con un cierre/boca de vertido desprendible. La botella puede ser rígida o deformable. Una botella deformable permite que la botella se apriete para ayudar a dispensar. Si se usan botellas transparentes, pueden estar formadas de PET. Puede usarse polietileno o polipropileno clarificado. Preferentemente, el recipiente es suficientemente transparente para que el líquido, con cualquier indicador visual en el mismo, sea visible desde el exterior. La botella puede estar provista de una o más etiquetas, o con un manguito retráctil que, deseablemente, es al menos parcialmente transparente, por ejemplo, el 50 % del área del manguito es transparente. El adhesivo usado para cualquier etiqueta transparente no debe perjudicar adversamente a la transparencia.

Ejemplos

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y dibujos adjuntos en los que:

Figura 1a: es una representación esquemática de una ruta de formulación tradicional para preparar líquido detergente acuoso isotrópico externamente estructurado.

Figura 1b: es una representación esquemática de una ruta de formulación para preparar líquido detergente acuoso isotrópico externamente estructurado según la presente invención.

Figura 2a: es una imagen de microscopio de una muestra de pulpa cítrica y arcilla laponita hinchable en agua procesada según el procedimiento ilustrado en la Figura 1a.

Figura 2b: es una imagen de microscopio de una muestra de pulpa cítrica y arcilla procesada según el procedimiento de la presente invención e ilustrada en

Figura 3a: es una imagen fotográfica de un líquido detergente acuoso isotrópico externamente estructurado preparado según el procedimiento de la presente invención después del equilibrio del detergente acuoso a temperatura ambiente durante 24 horas.

Figura 3b: es una imagen fotográfica de un líquido detergente acuoso isotrópico externamente estructurado preparado según el procedimiento ilustrado en la Figura 1a que demuestra el deterioro de la estructura del líquido detergente.

después del equilibrio a temperatura ambiente durante 24 horas.

Abreviaturas

Los siguientes nombres abreviados usados en estos ejemplos tienen los siguientes significados:

ACF	es un homogenizador de alta presión (HPH) de fibra cítrica activada (2 % en peso de premezcla).
Agua	es agua desmineralizada.
Glicerol	es hidrotropo.
MPG	es monopropilen glicol (hidrotropo).
Neodol NI	es un tensioactivo no iónico de Shell
NaOH	es el 50 % de base de hidróxido de sodio.

Ácido LAS	es tensioactivo aniónico de ácido alquil benceno sulfónico lineal.
MEA	es base de monoetanolamina
TEA	es base de trietanolamina no presente.
Prifac 5908	es ácido graso saturado (jabón) de Croda
SLES (3EO)	es tensioactivo aniónico de SLES 3EO.
Dequest 2066	es secuestrante de ácido dietilentriamin penta(metilen fosfónico) (o DTPMP de heptasodio) de Thermphos.
Dequest 2010	es secuestrante de HEDP (ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1,-difosfónico) de Thermphos
EPEI	es polietilenimina etoxilada PEI600E020 Sokalan HP20 de BASF
HPH	homogenizador de alta presión.
Neolone	es un conservante antimicrobiano de MIT 950™, es metilisotiazolin-3-ona en agua de Dow chemical
Encapsulado de perfume	es perfume encapsulado, Oasis Cap Det B72 de Givaudan.
Polynesie	es un aceite de fragancia
Conservante	es un conservante antimicrobiano de Proxel GXL™, solución al 20 % de 1,2 benzisotiazolin-3-ona en dipropileno glicol y agua de Arch Chemicals.
Perfume	es perfume de aceite libre.
Laponita EL	es arcilla de hectorita sintética hinchable en agua de BYK Additives.
Laponita RD	es arcilla de hectorita sintética hinchable en agua de BYK Additives.
Micro	es microperlas blancas de ISP (indicadores visuales).
Viscolam CK57	es un polímero espesante reticulado de Lamberti.
5BM-GX de	es un agente fluorescente.
Tinopal	
Kleen	es una fragancia encapsulada.
Xpect®1000L	es pectato liasa de Novozymes.
Proteasa	es Release Ultra 16L EX de Novozymes.
Mezcla L	es una mezcla de 3 partes de Stainzyme (amilasa) con 1 parte de Mannaway (mananasa) de Novozymes.
Savinase	es Ultra 16L: es una enzima de Novozymes
Liquitint	un colorante

Procedimientos experimentales

Procedimiento general 1: procedimiento de formulación tradicional

Una ruta de formulación general tal como se ilustra en la Figura 1a, para preparar líquido detergente acuoso isotrópico externamente estructurado es como sigue.

- 5 En primer lugar, el procedimiento implica la preparación de una premezcla (100) de polvo cítrico/agua que comprende polvo de fibra cítrica (Herbacel AQ más fibra cítrica N (de: Herbafoods)), por ejemplo, el 2 % en peso, como el estructurante externo. La pulpa cítrica se añade lentamente a una mezcla de agua desmineralizada y un conservante tal como, por ejemplo, Proxel GXL™, y los reactivos agitados usando un agitador mezclador con accionamiento de sobrecarga operado a 200 rpm durante 15 minutos asegurando que se produzca aglutinación, y para permitir que las fibras se hidraten suficientemente antes de la activación. La premezcla de polvo de pulpa cítrica/agua se procesa después usando un homogenizador de alta presión (HPH) (200) para activar las fibras de pulpa cítricas. Es decir, el polvo de pulpa cítrica se homogeniza a aproximadamente 50.000 kPa, a un caudal de 11 kg/hora usando un homogenizador de alta presión de laboratorio APV2000 a través de SPX.

- 15 Por separado, se prepara una formulación de arcilla (300) en la que la arcilla, por ejemplo, el 0,1 % en peso y los encapsulados, se mezclan entre sí con agua desmineralizada tal como se requiere mediante agitación a 300 rpm durante 15 minutos.

La velocidad de agitación de la formulación de arcilla se reduce después a 250 rpm antes de añadir la premezcla de pulpa cítrica activada (210). Las mezclas de pulpa cítrica y arcilla se mezclan después entre sí durante 5 minutos.

- 20 La velocidad de agitación de los reactivos se reduce después adicionalmente a 200 rpm y otros componentes seleccionados entre, por ejemplo, fluorescentes, álcalis (neutralizantes), tensioactivos y secuestrantes se añaden y todos los componentes agitados durante 15 minutos antes de hacer pasar la formulación a un molino que opera entre 1,2 y 3,8 kJ/kg de energía.

- 25 Finalmente, los componentes adicionales tales como conservantes, colorantes, perfumes y enzimas se combinan con la formulación molida y se agita durante 15 minutos a 200 rpm para producir la formulación de líquido detergente final (400).

Procedimiento 2: procedimiento de flujo continuo según la presente invención

Una ruta de formulación para preparar un líquido detergente acuoso isotrópico externamente estructurado tal como

se ilustra en la Figura 1b de acuerdo con la presente invención es como sigue.

Al contrario de la ruta tradicional descrita anteriormente en el procedimiento 1, el procedimiento de la presente invención implica la preparación inicial de una premezcla que comprende agua desmineralizada (tal como se requiere) y un conservante tal como, por ejemplo, Proxel GXL™ (0,02 %) al que se añade polvo de fibra cítrica (0,66 % en peso) (150) así como polvo de arcilla (1,33 % en peso) (160) y los reactivos agitados a 200 rpm durante 15 minutos.

La premezcla de polvo de pulpa cítrica/arcilla se procesa después usando un homogenizador de alta presión (HPH) para activar las fibras de pulpa cítricas (250). Es decir, el polvo de pulpa cítrica en combinación con el polvo de arcilla se hidrata y se homogeniza posteriormente a una presión de 50.000 kPa, a un caudal de 11 kg/hora usando un homogenizador de alta presión de laboratorio APV2000 a través de SPX.

La premezcla de fibras de pulpa cítricas activadas y arcilla se combina después con, por ejemplo, encapsulados y agua de mezclado y los reactivos agitados durante 5 minutos a 250 rpm (350).

La velocidad de agitación de la formulación de pulpa cítrica activada y arcilla se reduce después a 200 rpm y se añaden otros componentes seleccionados entre, por ejemplo, fluorescentes, álcalis (neutralizantes), tensioactivos y secuestrantes y la mezcla se agita durante 15 minutos. La formulación se procesa después adicionalmente haciéndola pasar a través de un molino, que opera a una velocidad de entre 1,2 y 3,8 kJ/kg de energía.

Finalmente, los componentes adicionales tales como conservantes, colorantes, perfumes y enzimas se combinan con la formulación molida y los componentes se agitan durante 15 minutos a 200 rpm para producir la formulación de líquido detergente final (450).

Preparación de líquidos detergentes

Una serie de líquidos detergentes se prepararon usando el procedimiento según la presente invención descrito en el procedimiento 2 anterior para diferentes raciones de polvo cítrico y arcilla, para comparación con líquidos detergentes preparados usando el procedimiento de formulación tradicional descrito en el procedimiento general 1 anterior. Según proceda, la premezcla suficientemente fresca de fibra cítrica activada/arcilla se añadió a una mezcladora para dar el nivel requerido de fibra cítrica activada en la composición acabada antes de la molienda. El molino usado comprende un propulsor de cuchilla dual. La dispersión de la formulación de detergente final se logra usando una mezcladora de alta cizalla industrial en línea, Silverson (L5T) con una entrada de energía específica, tal como se requiera.

La energía específica (kJ/kg) se define como las condiciones de mezclado que confieren energía para dar una estructura uniforme a todo el líquido. Esta energía puede alcanzarse mediante la variación de la potencia de mezclado y el tiempo de resonancia dentro de la mezcladora. Una energía específica de entre 1,2 y 3,8 kJ/kg se define como una ventana operativa razonable para una dispersión de estructurantes uniforme.

Mediciones de la curva de flujo reológica

Las mediciones reológicas se registraron para la premezcla preparada mediante activación de la pulpa cítrica en combinación con el polvo de arcilla hinchable en agua tal como, arcilla laponita de acuerdo con la presente invención y para una premezcla preparada usando por separado la premezcla de pulpa cítrica activada, así como para las formulaciones de detergente finales preparadas usando las dos premezclas. Las curvas de flujo reológicas se generaron posteriormente para las formulaciones de detergente finales usando el siguiente protocolo de tres etapas:-

El instrumento usado es un Paar Physica, MCR300 con cambiador de muestras automático (ASC).

Medición de geometría realizada con - CC27, cilindro concéntrico DIN perfilado.

Las mediciones se tomaron a 25 °C.

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

Etapa 2: etapas de velocidad de cizalla controlada de $0,1$ a 1.200 s^{-1} ; 40 etapas separadas logarítmicamente en velocidad de cizalla con 6 segundos pasados en cada punto hasta determinar la tensión requerida para mantener la velocidad de cizalla y, por lo tanto, la viscosidad.

Etapa 3: etapas de velocidad de cizalla controlada de 1.200 a $0,1 \text{ s}^{-1}$; 40 etapas separadas logarítmicamente en velocidad de cizalla con 6 segundos pasados en cada punto hasta determinar la tensión requerida para mantener la velocidad de cizalla y, por lo tanto, la viscosidad.

Los resultados de las dos primeras etapas se combinaron después teniendo cuidado para retirar cualquier solapamiento y asegurar que las velocidades de cizalla requeridas se logren al inicio de la etapa.

El límite elástico en Pascales (Pa) se toma después como valor de la tensión a una velocidad de cizalla de $0,1 \text{ s}^{-1}$, es

decir, el equivalente a la intersección del eje y en una gráfica de Herschel-Buckley de tensión de cizalla frente a la velocidad de cizalla. El límite elástico se tomó después como el punto en el que los datos cortan la viscosidad = 10 Pa.s, y la viscosidad de vertido se registró como la viscosidad a 20 s⁻¹, ambas a 25 °C.

5 La Tabla 1 a continuación detalla los valores de límite elástico y viscosidad obtenidos para una premezcla de pulpa cítrica y arcilla, preparada a través del procedimiento de flujo conjunto según la presente invención e indicados anteriormente en el procedimiento 2, frente a una premezcla que comprende solo pulpa cítrica independientemente activada, combinada con arcilla en el procedimiento general indicado anteriormente.

10 Los resultados muestran que el límite elástico de la premezcla de flujo continuo de pulpa cítrica y arcilla es más del 60 % menor que el de la premezcla de arcilla independientemente activada. Sin embargo, al contrario, el límite elástico de la premezcla de pulpa cítrica y arcilla de flujo continuo en el producto final es mayor que el de la premezcla de arcilla independientemente activada. Esto tiene el efecto de que las formulaciones de detergente sean más estables.

15 Además, puede observarse que en el líquido detergente preparado usando el procedimiento de flujo continuo de la presente invención, el líquido detergente permaneció estable después de un período de almacenamiento de 12 semanas al contrario del líquido detergente preparado usando el procedimiento general que falló en un ensayo de estabilidad después de solo 1 semana cuando se almacenó a temperatura ambiente. Por lo tanto, puede observarse que la estabilidad de la formulación de detergente final se mejoró usando el procedimiento de la presente invención en el que se prepara el detergente con una premezcla de pulpa cítrica y arcilla de flujo continuo.

20 Tabla 1: datos comparativos para premezclas de arcilla y fibra cítrica preparadas mediante el procedimiento estándar 1 y el procedimiento de flujo continuo 2.

Ejemplo	Tipo de procedimiento	Límite elástico de la premezcla (Pa)	Fibras cítricas (% en peso en la formulación)	Arcilla (% en peso en la formulación)	Límite elástico del producto	Viscosidad y a 21s ⁻¹	Energía (kJ/kg)	Estabilidad
1	Flujo continuo 2	70,5	0,053	0,106	0,635	895	3,8	Estable en 12 semanas
2	Estándar 1	124	0,05	0,1			3,8	Falló durante la noche
3	Flujo continuo 2	59,1	0,05	0,1	0,444	600	1,2	Estable en 12 semanas
4	Estándar 1	110,4	0,05	0,1			1,2	Falló durante la noche
5	Flujo continuo 2	54,7	0,05	0,1	0,446	441	2,8	Estable en 12 semanas
6	Estándar 1	124,6	0,05	0,1			2,8	Falló durante la noche
7	Flujo continuo 2	84,8	0,15	0,1	1,028	786	1,2	Estable en 4 semanas. Estabilidad continua
8	Estándar 1	152,1	0,15	0,1	0,796	787	1,2	Falló en 8 semanas
9	Flujo continuo 2	84,7	0,15	0,1	0,824	512	1,2	Estable en 4 semanas. Estabilidad continua
10	Estándar 1	127,6	0,15	0,1	0,907	647	1,2	Falló en 8 semanas
11	Flujo continuo 2	54,4	0,025	0,05	0,232	624	1,2	Estable en 8 semanas
12	Flujo continuo 2	54,4	0,04	0,08	0,444	751	1,2	Estable en 8 semanas
13	Flujo continuo 2	54,7	0,1	0,2	1	577	1,2	Estable en 12 semanas
14	Flujo continuo 2	117,4	0,1	0,2	0,909	575	1,2	Estable en 12 semanas
15	Estándar 1	155,4	0,1	0,2	0,763	556	1,2	Estable en 4 semanas. Estabilidad continua

Todos los procedimientos tenían el 2 % de sólidos en la premezcla, excepto para el ejemplo 14 que tenía el 3 % de sólidos en la premezcla.

Además, los ejemplos que usan el procedimiento estándar 1 para hacer una comparación con los ejemplos 11 y 12 fallaron en las relaciones de pulpa cítrica respecto a arcilla hinchable en agua de 0,05/0,1.

25 **Formulaciones de líquido detergente.**

Formulación de detergente preparada usando premezcla de pulpa cítrica/arcilla del ejemplo 1 en la Tabla 1.

Tabla 2

REACTIVO	COMO ACTIVO AL 100 %	PESO (g)
Agua desmineralizada	59,172	2348,39
Partículas no de arcilla	0,400	20,00
2 % de pulpa cítrica: premezcla de arcilla laponita	0,159	396,00
5BM-GX de Tinopal	0,080	5,88
MPG	2,000	100,00
Glicerol	5,000	250,00
NaOH	1,200	127,66
TEA	1,690	85,35
Ácido cítrico	0,000	0,00
Neodol 25_7	13,720	686,00
Ácido LAS	9,150	471,16
Prifac 5908/Palmera B1231	1,500	75,00
SLES 3EO	4,570	326,43
Dequest 2066	0,340	53,13
GXL de Proxel™	0,02	5,00
MIT 950 de Neolone	0,00000	0,00
Perfume	1,00000	50,00
Total	100 %	5000,00

Tabla 3

Formulación de detergente preparada usando premezcla de pulpa cítrica/arcilla del ejemplo 2 en la Tabla 1.		
REACTIVO	COMO ACTIVO AL 100 %	PESO (g)
Agua desmineralizada	59,172	2348,39
Partículas no de arcilla	0,400	20,00
Laponita EL	0,106	264,00
Premezcla de 2 % de pulpa cítrica	0,053	132,00
5BM-GX de Tinopal	0,080	5,88
MPG	2,000	100,00
Glicerol	5,000	250,00
NaOH	1,200	127,66
TEA	1,690	85,35
Ácido cítrico	0,000	0,00
Neodol 25_7	13,720	686,00
Ácido LAS	9,150	471,16
Prifac 5908/Palmera B1231	1,500	75,00
SLES 3EO	4,570	326,43
Dequest 2066	0,340	53,13
GXL de Proxel	0,02	5,00
MIT 950 de Neolone	0,00000	0,00
Perfume	1,00000	50,00
Total	100 %	5000,00

ES 2 633 021 T3

Tabla 4

Formulación de detergente preparada usando premezcla de pulpa cítrica individualmente activada del ejemplo 3 en la Tabla 1.		
REACTIVO	COMO ACTIVO AL 100 %	PESO (g)
Agua desmineralizada	59,180	2369,39
Partículas no de arcilla	0,400	20,00
2 % de pulpa cítrica: premezcla de arcilla laponita	0,15	375,00
2 % de pulpa cítrica	0,050	125,00
5BM-GX de Tinopal	0,080	5,88
MPG	2,000	100,00
Glicerol	5,000	250,00
NaOH	1,200	127,66
TEA	1,690	85,35
Ácido cítrico	0,000	0,00
Neodol 25_7	13,720	686,00
Ácido LAS	9,150	471,16
Prifac 5908/Palmera B1231	1,500	75,00
SLES 3EO	4,570	326,43
Dequest 2066	0,340	53,13
GXL de Proxel	0,02	5,00
MIT 950 de Neolone	0,00000	0,00
Perfume	1,00000	50,00
Total	100 %	5000,00

Tabla 5

Formulación de detergente preparada usando premezcla de pulpa cítrica individualmente activada del ejemplo 6 en la Tabla 1.		
REACTIVO	COMO ACTIVO AL 100 %	PESO (g)
Agua desmineralizada	58,390	2277,39
Partículas no de arcilla	0,300	15,00
Arcilla laponita	0,100	5,00
2 % de pulpa cítrica	0,050	125,00
5BM-GX de Tinopal	0,080	5,88
MPG	0,000	0,00
Glicerol	7,000	351,76
NaOH	1,550	164,89
TEA	1,690	85,35
Ácido cítrico	0,620	62,00
Neodol 25_7	13,720	686,00
Ácido LAS	9,150	471,16
Prifac 5908/Palmera B1231	1,500	75,00
SLES 3EO	4,570	326,43
Dequest 2066	0,340	53,13
GXL de Proxel	0,02000	5,00
Perfume	0,92	46,00
Total	100 %	5000,00

Tabla 6

Formulación de detergente preparada usando premezcla de pulpa cítrica individualmente activada del ejemplo 13 en la Tabla 1.		
REACTIVO	COMO ACTIVO AL 100 %	PESO (g)
Agua desmineralizada	58,231	1897,39
Partículas no de arcilla	0,300	15,00
2 % de pulpa cítrica: premezcla de arcilla laponita	0,300	750,00
5BM-GX de Tinopal	0,080	5,88
MPG	0,000	0,00
Glicerol	7,000	351,76
NaOH	1,550	164,89
TEA	1,690	85,35
Ácido cítrico	0,620	62,00
Neodol 25_7	13,720	686,00
Ácido LAS	9,150	471,16
Prifac 5908/Palmera B1231	1,500	75,00
SLES 3EO	4,570	326,43
Dequest 2066	0,340	53,13
GXL de Proxel	0,02000	5,00
MIT 950 de Neolone	0,00950	5,00
Perfume	0,92000	46,00
Total	100 %	5000,00

Tabla 7

Formulación de detergente preparada usando premezcla de pulpa cítrica individualmente activada del ejemplo 14 en la Tabla 1.		
REACTIVO	COMO ACTIVO AL 100 %	PESO (g)
Agua desmineralizada	58,231	2147,39
Partículas no de arcilla	0,300	15,00
3 % de pulpa cítrica: premezcla de arcilla laponita	0,300	500,00
5BM-GX de Tinopal	0,080	5,88
MPG	0,000	0,00
Glicerol	7,000	351,76
NaOH	1,550	164,89
TEA	1,690	85,35
Ácido cítrico	0,620	62,00
Neodol 25_7	13,720	686,00
Ácido LAS	9,150	471,16
Prifac 5908/Palmera B1231	1,500	75,00
SLES 3EO	4,570	326,43
Dequest 2066	0,340	53,13
GXL de Proxel	0,02000	5,00
MIT 950 de Neolone	0,00950	5,00
Perfume	0,92000	46,00
Total	100 %	5000,00

Puede observarse que en la Tabla 7 hay una premezcla de flujo continuo más concentrada del 3 %. Esta concentración disminuye el volumen de agua que se procesa en la premezcla sin afectar a la estabilidad.

- 5 Después de la preparación de los líquidos detergentes definidos anteriormente usando la premezcla preparada mediante el procedimiento de la presente invención, se realizaron ensayos de estabilidad de los líquidos detergentes como sigue.

Ensayo de aireación

- 10 Las formulaciones de detergente líquido se monitorizaron para el aspecto de las burbujas de aire en las formulaciones líquidas. La presencia de burbujas de aire en la formulación puede dar como resultado la descomposición de la estructura de la formulación de detergente como un resultado del colapso de la fibra cítrica. La presencia de burbujas de aire en las formulaciones de detergente se graduó de A0 a A3. Un valor de A0 indicaba cero o una cantidad mínima de burbujas de aire, mientras que un valor de A2 a A3 indicaba la presencia de una gran cantidad de burbujas de aire. Tal como puede observarse en la Tabla 5 a continuación, la formulación de detergente preparada usando la premezcla del ejemplo 1 tenía un valor de aireación de A0.
- 15

Ensayos fotográficos de estabilidad o ensayos de «inmersión»

«Ensayo de inmersión»: ensayo para la «caída» o «elevación» visible dentro de la formulación de detergente

Las formulaciones de detergente líquido también se monitorizaron para el aspecto de una región no uniforme que se desarrollaba en la parte superior o inferior de la formulación.

- 5 Las fotografías se tomaron de formulaciones de detergente líquido en recipientes transparentes. Las formulaciones de líquido detergente se compararon visualmente para las formulaciones preparadas usando el procedimiento de flujo continuo de la presente invención frente a las formulaciones preparadas usando el procedimiento general de flujo no continuo, tal como se muestra en las Figuras 3a y 3b respectivamente, después del equilibrio durante 24 horas a temperatura ambiente.
- 10 Un ejemplo de una región no uniforme es discernible hacia la parte superior de la formulación de líquido detergente ilustrada en la figura 3b en la que la región «A» representa una región transparente y no uniforme que es indicativa de una descomposición en la uniformidad del líquido detergente y es diferente en aspecto al resto del líquido detergente. La región «A» se denomina como una «caída» o «inmersión» dentro de la formulación. Una caída o inmersión de 1-2 mm cuando la formulación líquida se mantiene a temperatura ambiente o 5 °C es aceptable. Una caída mayor de 5 mm cuando la formulación líquida se mantiene a temperatura ambiente o 5 °C se considera un fallo del producto. En la Figura 3b, la caída es mayor de 5 mm.
- 15

Tabla 8

Sumario de los ensayos de estabilidad para las formulaciones de líquido detergente preparadas en la Tabla 1.

Ejemplo	RELACIÓN DE PULPA CÍTRICA RESPECTO A ARCILLA	ASPECTO VISUAL DESPUÉS DE 12 SEMANAS DE ALMACENAMIENTO A 5 °C	ASPECTO VISUAL DESPUÉS DE 12 SEMANAS DE ALMACENAMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE.	ASPECTO VISUAL DESPUÉS DE 12 SEMANAS ALMACENADAS A 37 °C	RESULTADOS
1	0,053/0,106	A0, 2 mm tcl	A0, 2 mm tcl	A0, 1 mm tcl	Estable en 12 semanas
2	0,05/0,1	>5 mm tcl	>5 mm tcl	>5 mm tcl	Falló durante la noche
3	0,05/0,1	A0, <1 mm tcl	A0, 2 mm tcl	A0, <1 mm tcl	Estable en 12 semanas
4	0,05/0,1	>5 mm tcl	>5 mm tcl	>5 mm tcl	Falló durante la noche
5	0,05/0,1	A0, 1 mm tcl	A0, 1 mm tcl	A0, <1 mm tcl	Estable en 12 semanas
6	0,05/0,1	>5 mm tcl	>5 mm tcl	>5 mm tcl	Falló durante la noche
7	0,15/0,1	A0, 2 mm tcl	A0, 1 mm tcl	A0, 1 mm tcl	Estable en 4 semanas (estabilidad continua)
8	0,15/0,1	A0 >5 mm tcl	A0, 1 mm tcl	A0, 1 mm tcl	Falló en 8 semanas
9	0,15/0,1	A1, 2 mm tcl	A1, 1 mm tcl	A0, 1 mm tcl	Estable en 4 semanas (estabilidad continua)
10	0,15/0,1	A0, 4 mm tcl	A0, >5 mm tcl	A0, >5 mm tcl	Falló en 8 semanas
11	0,025/0,05	A0, <1 mm tcl	A0, <1 mm tcl	A0	Estable en 8 semanas (estabilidad continua)
12	0,04/0,08	A0, 1 mm tcl	A0, 1 mm tcl	A0	Estable en 8 semanas (estabilidad continua)
13	0,1/0,2	A0, 1 mm tcl	A0, 4 mm tcl	A0, <1 mm tcl	Estable en 12 semanas
14	0,1/0,2	A0, <1 mm tcl	A0, 1 mm tcl	A0, inmersión de 2 mm	Estable en 12 semanas

20 En la Tabla 9 se indicaron ensayos de estabilidad para una formulación de detergente preparada de acuerdo con el ejemplo 3 y formulada tal como se indica en la Tabla 2 con una relación de pulpa cítrica respecto a arcilla de 0,05/0,1 y almacenada en un intervalo de condiciones.

TABLA 9

<u>Semanas almacenada</u>	<u>Ensayos de congelación-descongelación</u>	<u>Almacenada a 5 °C</u>	<u>Almacenada a temperatura ambiente</u>	<u>Almacenada a 37 °C</u>	<u>Almacenada a 45 °C</u>
0					
1	Aireación mínima				
2		Aireación mínima			
4		Valor de aireación de A0. Capa de «caída» de 1 mm visible.	Valor de aireación de capa de «caída» de 2 mm visible de A0	Valor de aireación de línea tenue visible de A0	Valor de aireación de capa de «caída» de 2 mm visible de A0 de 2 mm de inmersión
8		Valor de aireación de A0. Capa de «caída» de 2 mm visible.	Valor de aireación de A0. Capa de «caída» de 2 mm visible.	Valor de aireación de A0. Capa de «caída» menor de 1 mm visible y marcas tenues visibles	-
12		Valor de aireación de capa de «caída» de 2 mm visible de A0.	Valor de aireación de A0. Capa de «caída» de 2 mm visible.	Valor de aireación de A0. Línea tenue visible	-

Al contrario de los resultados mostrados en la Tabla 9, la Tabla 10 proporciona los ensayos de estabilidad para una formulación de detergente preparada de acuerdo con el ejemplo 2 y formulada tal como se indica en la Tabla 4 con pulpa de fibra cítrica activada en ausencia de arcilla, a una relación de 0,05 respecto a 0,1 de pulpa cítrica respecto a arcilla y almacenada en un intervalo de condiciones. Tal como puede observarse en la Tabla 10, todas las muestras fallaron.

TABLA 10

<u>Semanas almacenada</u>	<u>Ensayos de congelación-descongelación</u>	<u>Almacenada a 5 °C</u>	<u>Almacenada a temperatura ambiente</u>	<u>Almacenada a 37 °C</u>	<u>Almacenada a 45 °C</u>
0					
1	Todos fallaron, división 50:50 de la mezcla almacenada				
2		FALLO	FALLO	FALLO	FALLO

Por lo tanto, puede observarse a partir de los resultados anteriores que en los ensayos realizados usando composiciones de detergente líquido formuladas con premezclas preparadas usando el procedimiento de flujo continuo según la presente invención en comparación con la metodología de la premezcla estándar, en un intervalo de relaciones de estructurantes, los productos de detergente líquido formulados usando el procedimiento de premezcla de flujo continuo eran igual o más estables que los productos de detergente líquido formulados usando el procedimiento de premezcla estándar.

Esto también puede observarse en las Tablas 9 y 10 anteriores que para las relaciones de premezclas de fibra cítrica respecto a arcilla, las muestras de producto de detergente líquido preparadas usando el procedimiento de premezcla de flujo continuo, eran estables en un intervalo de temperaturas y durante varias semanas.

Además, en una formulación de detergente preferida preparada usando una premezcla de estructurantes coprocesada que comprende una relación del 0,05 % de fibras cítricas/0,1 % de laponita EL hinchable en agua, arcilla, los resultados de los ensayos realizados sobre formulaciones de detergente preparadas usando esta formulación de premezcla encontraron que el detergente líquido era mucho más estable que su equivalente del procedimiento estándar. Además, también se observa que la estructura de los productos de formulación de detergente preparados usando la premezcla de flujo continuo según la presente invención es más homogénea que la de los productos de formulación de detergente fabricados mediante el procedimiento estándar.

Imágenes de microscopio

Las imágenes de microscopio se registraron para una muestra de premezcla preparada usando el procedimiento de flujo continuo según la presente invención en el que la pulpa cítrica se activa en presencia de arcilla laponita hinchable en agua, y para una muestra de premezcla en la que la muestra de premezcla se prepara de acuerdo con el procedimiento general en el que se activa la pulpa cítrica en ausencia de otros estructurantes.

Las imágenes producidas para las dos muestras se ilustran como Figuras 2a y 2b respectivamente.

Las imágenes se adquirieron usando un microscopio BX51 Olympus equipado con una etapa motorizada

Marzhauser y equipado con una cámara Zeiss Axiocam HRc controlada por el software Zeiss Axiovision. Para cada líquido detergente, una muestra se contenía en un portaobjetos con cavidad que estaba sellado con un cubreobjeto. Las imágenes se registraron en modo DIC de transmisión con una ampliación x 10 que dio imágenes con una resolución lateral de 1,29 µm y un campo de visión de 892 x 669 µm.

- 5 Puede observarse a partir de las Figuras 2a y 2b que había un nivel reducido de material de estructurante visible en la muestra preparada mediante el procedimiento según la presente invención usando el procedimiento de flujo continuo en comparación con la premezcla preparada usando el procedimiento general, lo que indica que se había producido un cambio significativo en la premezcla.

Conclusión

- 10 A partir de los experimentos y resultados anteriores, se ha observado que el límite elástico de la premezcla preparada según el procedimiento de la presente invención, que comprendía la activación de la pulpa cítrica en combinación con arcilla laponita hinchable en agua, era menor que el del procedimiento que implica la preparación de una premezcla que comprende solo pulpa cítrica.

- 15 Además, también puede observarse que en la premezcla preparada usando el procedimiento de flujo continuo de pulpa cítrica y arcilla laponita hinchable en agua de acuerdo con la presente invención, el límite elástico aumentó con el paso del tiempo. Es decir, al contrario de la fibra cítrica, solo la premezcla en la que se observó el límite elástico disminuía con el paso del tiempo.

- 20 Si bien no se desea quedar ligados a cualquier teoría particular, los inventores creen que el aumento en el límite elástico en la premezcla preparada de acuerdo con la presente invención se debe a la inclusión del estructurante de arcilla dentro de las fibras de pulpa cítricas durante la activación de la pulpa cítrica, con el resultado de que la premezcla de flujo continuo forma gradualmente un gel con el paso del tiempo, aumentando de este modo el límite elástico de la premezcla.

- 25 El límite elástico aumentado de la premezcla de flujo continuo también proporciona un efecto estabilizante cuando la premezcla se usa en formulaciones de líquido detergente finales tal como se demuestra por la falta de burbujas de aire en el detergente, y la falta de «inmersión» observada en las formulaciones una vez que se han equilibrado (Figura 3a frente a Figura 3b).

- 30 Por consiguiente, como resultado de la estabilidad aumentada observada en las formulaciones de detergente usando una premezcla en la que las fibras de pulpa cítricas están activadas con la arcilla laponita hinchable en agua de acuerdo con la presente invención, es posible usar niveles más bajos de combinaciones de estructurantes tales como, por ejemplo, pulpa cítrica/arcilla al 0,05 %/0,1 %. Los niveles más bajos de combinaciones de estructurantes no eran previamente accesibles y no estaban disponibles en los formuladores de detergentes debido a la inestabilidad de las combinaciones de estructurantes.

- 35 Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento mejorado para la producción de premezclas de coestructurantes estables en las que los estructurantes se procesan entre sí y en menores cantidades cuando se preparan singularmente y que son capaces de usarse en formulaciones de detergentes y para proporcionar productos que son estables a todas las temperaturas durante 12 semanas ajustándose de este modo a los ensayos estándares de la industria actual.

- 40 Previamente no había sido posible producir una formulación de detergente estable usando una relación de 0,05/0,1 de fibra de pulpa cítrica respecto a arcilla hinchable en agua. Por lo tanto, el procedimiento de flujo continuo de las fibras de pulpa cítricas y el polvo de arcilla laponita hinchable en agua entre sí según la presente invención en, por ejemplo, una premezcla de sólidos al 2 % a través de un homogenizador de alta presión produce un producto que es estable a todas las temperaturas durante 12 semanas y, por lo tanto, supera los problemas asociados con los procedimientos de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de una formulación de líquido detergente acuoso externamente estructurado que comprende las etapas de:
 - 5 i) formar una premezcla de fibra cítrica y polvo de arcilla hinchable en agua; seguido de
 - ii) hacer pasar la premezcla de estructurantes externos a través de un homogenizador de alta presión para formar una premezcla homogenizada estructurante, seguido de añadir a la premezcla homogenizada estructurante;
 - 10 iii) al menos el 2 % en peso de tensioactivo; y
 - iv) al menos el 0,001 % en peso de partículas sólidas no de arcilla y moler para formar una formulación de líquido detergente externamente estructurado.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que la premezcla de polvo de arcilla hinchable en agua y fibra cítrica se hace pasar a través del homogenizador de alta presión a una presión de entre 5.000 y 80.000 kPa.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que la premezcla de polvo de arcilla hinchable en agua y fibra cítrica se hace pasar a través del homogenizador de alta presión a una presión de entre 7.000 y 70.000 kPa.
4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que la premezcla comprende polvo de arcilla en una cantidad de al menos el 0,04 % en peso y fibra cítrica en una cantidad de al menos el 0,02 % en peso.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la premezcla comprende polvo de arcilla hinchable en agua a un valor máximo del 5 % en peso.
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la premezcla comprende fibra cítrica a un valor máximo del 2,5 % en peso.
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que al menos el 2 % en peso de tensioactivo comprende entre el 5 % y el 70 % en peso de tensioactivo aniónico, y entre el 1 y el 20 % en peso de tensioactivo anfótero.
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que las partículas no de arcilla se seleccionan entre el grupo que comprende:

indicadores visuales, encapsulados de perfume, aditivos para el cuidado, e ingredientes para la limpieza.
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que la premezcla homogenizada estructurante de fibra cítrica y polvo de arcilla hinchable en agua comprende un límite elástico de entre 10 y 200 Pa.
10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que la premezcla homogenizada estructurante de pulpa de fibra cítrica y polvo de arcilla hinchable en agua comprende un límite elástico de entre 15 y 140 Pa.
11. Una premezcla homogenizada estructurante de polvo de arcilla hinchable en agua y pulpa de fibra cítrica para su uso en una formulación de líquido detergente acuoso externamente estructurado que comprende: al menos el 0,04 % en peso de polvo de arcilla hinchable en agua y al menos el 0,02 % en peso de fibra cítrica.
12. Una formulación de líquido detergente acuoso externamente estructurado obtenible usando el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende: fibra cítrica y polvo de arcilla hinchable en agua en la forma de una premezcla homogenizada, en la que la formulación comprende:
 - 40 i) al menos el 0,04 % en peso de polvo de arcilla;
 - ii) al menos el 0,02 % en peso de fibra de pulpa cítrica;
 - iii) al menos el 2 % en peso de tensioactivo; y
 - iv) al menos el 0,001 % en peso de partículas sólidas no de arcilla.
13. Una composición de líquido detergente acuoso externamente estructurado según la reivindicación 12 que comprende adicionalmente uno o más agentes antifúngicos y/o agentes antibacterianos, y/o uno o más colorantes.
14. Una composición de líquido detergente acuoso externamente estructurado según la reivindicación 12 en la que la fibra de pulpa cítrica está presente en un intervalo del 0,02 al 2,5 % en peso.
15. Una composición de líquido detergente acuoso externamente estructurado según la reivindicación 12 en la que el polvo de arcilla está presente en un intervalo del 0,04 al 0,45 % en peso.

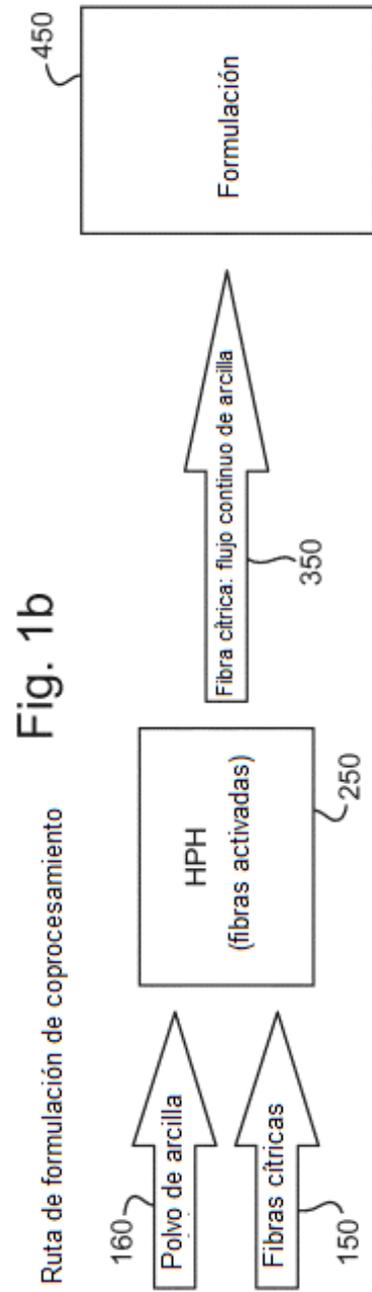
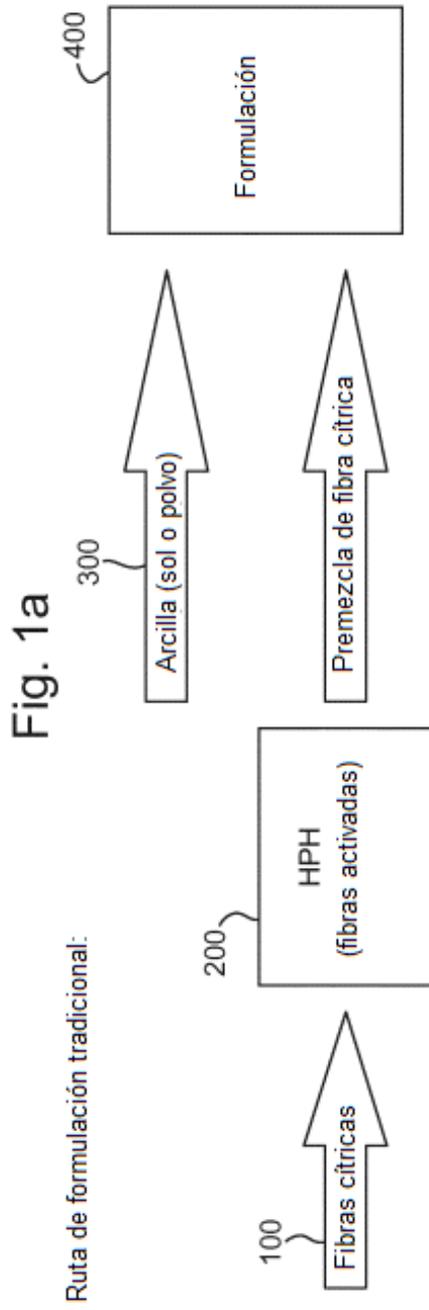


Fig. 2a

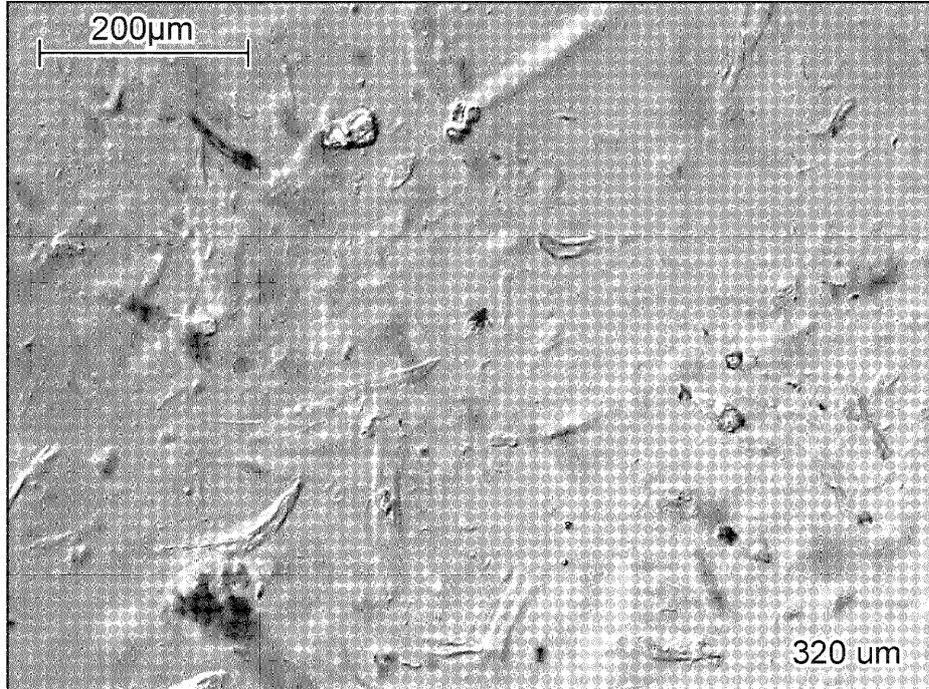


Fig. 2b

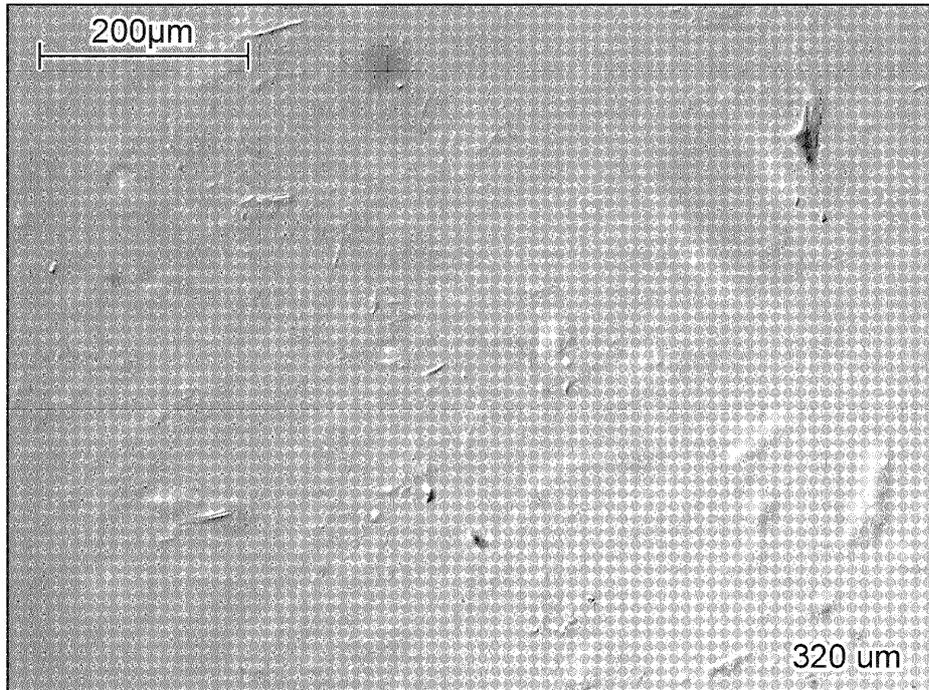


Fig. 3a

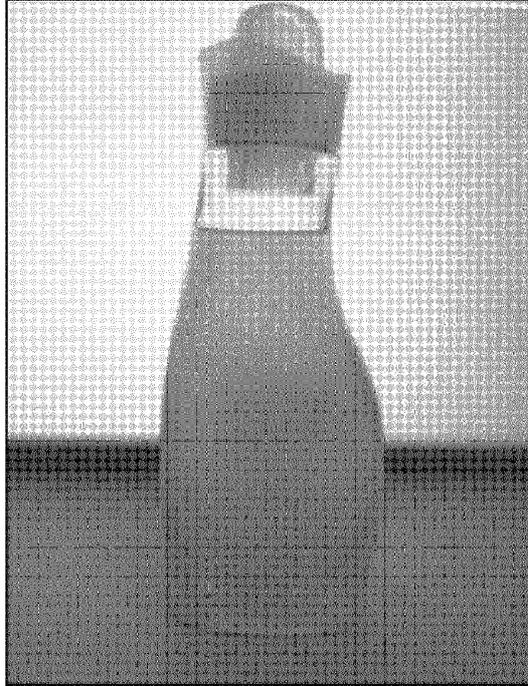


Fig. 3b

