

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 110**

51 Int. Cl.:

**C11D 17/00** (2006.01)

**C11D 3/22** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2009** **PCT/IB2009/050424**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2009** **WO09101545**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2009** **E 09709696 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018** **EP 2242832**

54 Título: **Composición de detergente líquida que comprende un sistema estructurante externo que comprende una red de celulosa bacteriana**

30 Prioridad:

**15.02.2008 US 66064 P**

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

**12.06.2018**

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)**  
**One Procter & Gamble Plaza**  
**Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:

**CAGGIONI, MARCO;**  
**ORTIZ, RAFAEL;**  
**BARNABAS, FREDDY, ARTHUR;**  
**NUNES, RAUL, VICTORINO;**  
**FLOOD, JANINE, A. y**  
**COROMINAS, FRANCESC**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 672 110 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

Composición de detergente líquida que comprende un sistema estructurante externo que comprende una red de celulosa bacteriana

## Antecedentes de la invención

Los enfoques convencionales para proporcionar propiedades estructurales y estéticas distintivas a las composiciones líquidas incluyen: la adición de agentes estructurantes específicos que incluyen agentes estructurantes tanto internos como externos. Los ejemplos de agentes estructurantes internos conocidos incluyen: tensioactivos, electrolitos (que pueden promover la formación de estructuras autoensambladas similares a un gusano). Los agentes estructurantes externos conocidos incluyen polímeros o gomas, muchos de los cuales se sabe que se hinchan o se expanden cuando se hidratan para formar una dispersión aleatoria de partículas de microgel independientes. Los ejemplos de polímeros y gomas incluyen: goma gellan, pectina, alginato, arabinogalactano, carragenato, goma xantana, goma guar, goma ramsano, goma furcellaran, carboximetilcelulosa y celulosa. Véanse, p. ej., las patentes US- 6.258.771, de Buntin y col. US- 6.077.816, de Buntin y col. las publicaciones de EE. UU. 2005/0203213, de Zerby y col.; y WO 2006/116099 de Fleckenstein y col. Aunque se han utilizado gomas para proporcionar beneficios estructurantes, las gomas dependen del pH, es decir fracasan a un pH superior a 10. Además, se ha descubierto que algunas gomas son susceptibles a la degradación en presencia de enzimas deterativas. Por tanto, sigue existiendo una necesidad de otros agentes estructurantes externos menos susceptibles a estos y otros problemas conocidos.

Otra composición de la que se ha notificado que proporciona beneficios de estructuración es la celulosa, es decir, las celulosas bacterianas. Los usos convencionales de las celulosas bacterianas incluyen mejorar las propiedades reológicas de los líquidos de fractura hidráulica utilizados en la fractura hidráulica de formaciones geológicas; además de los lodos para perforación de pozos; y como ingrediente alimenticio. Véanse p. ej. las patentes US- 5.350.528, US-5.362.713 y US-5.366.750. La celulosa bacteriana se cultiva de forma típica utilizando una cepa bacteriana de *Acetobacter acetii* var. *xinum* y se seca usando técnicas de secado por pulverización o liofilización. Son conocidos los intentos de fabricar y preparar composiciones de celulosa bacteriana seca que puedan rehidratarse y activarse para conseguir una red de celulosa bacteriana para usar en productos finales. Ejemplos de estos intentos se proporcionan en la patente US-6.967.027 de Heux y col. y en la publicación de patente US- 2007/0027108 de Yang y col. Véanse también las publicaciones de patente US- 2008/0108714 de Swazey y col. y 2007/197779 de Yang y col. y así como la publicación WO 2007/068344 de Cai y col.

US-5998349A (Rhodia Chimie), publicada el 7 de diciembre de 1999, se refiere a una formulación para la eliminación de depósitos calcáreos que comprende microfibrillas de celulosa, en las que al menos 80 % de las celdas tienen paredes primarias y no más de 20 % de las celdas tienen paredes secundarias, con un grado de cristalinidad no superior a 50 %.

WO89/08148 un (BIO fill productos biotecnológicos S.A.) publicada el 8 de septiembre de 1989 se refiere a un proceso para preparar suspensiones acuosas o lechadas de microfibrillas de celulosa obtenidas a partir de fermentación bacteriana.

WO03/062361 A1 (Henkel) publicada el 31 de julio de 2003 se refiere a un agente acondicionador para proteger textiles, además del uso del mismo en un método de lavado o método de secado de textiles.

WO2008/076753 A1 (CP Kelco) publicada el 26 de junio de 2008 se refiere a sistemas tensioactivos, que utilizan celulosa microfibrosa para suspender partículas en la misma, y a métodos para preparar estos sistemas.

US-6241812B1 (Smith Barbara) publicada el 5 de junio de 2001 se refiere a composiciones de celulosa bacteriana reticulada estables en medio ácido y compatibles catiónicamente, que contienen coagentes y/o tensioactivos catiónicos, que son agentes modificadores reológicos y agentes estabilizantes útiles para suspensiones, emulsiones y espumas, y sus métodos de preparación.

Dos propiedades estructurantes que se desean en las composiciones detergentes líquidas incluyen capacidades de suspensión de perlas y/o partículas y capacidad de reducción de la viscosidad por cizallamiento. Aunque se ha notificado que la adición de determinados agentes estructurantes externos a composiciones detergentes líquidas puede proporcionar algunos efectos de reducción de la viscosidad por cizallamiento, la capacidad de proporcionar capacidades de reducción de la viscosidad por cizallamiento por sí sola es insuficiente para determinar si la composición detergente líquida es capaz de suspender partículas de perlas a lo largo del tiempo. Así, persiste la necesidad de un agente estructurante externo que proporcione tanto beneficios de reducción de la viscosidad por cizallamiento como capacidad de suspensión de las perlas. Además, estos beneficios estructurantes se desean a un nivel de agente de estructuración externo tan bajo como sea posible por cuestiones de coste y formulación. Por ejemplo, cantidades excesivas de agente estructurante externo pueden proporcionar la capacidad de suspensión de partículas pero dar como resultado que la composición líquida se vuelva demasiado viscosa y no vertible. Además, demasiado agente estructurante externo puede dar como resultado la opacidad y turbidez de la composición, lo que puede ser indeseable.

Así, sigue existiendo la necesidad de un agente estructurante externo que proporcione capacidades tanto de reducción de la viscosidad por cizallamiento como suspensión de partículas suficiente evitando al mismo tiempo uno o más de los problemas anteriormente mencionados que aparecen con las formulaciones convencionales.

## 5 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición detergente líquida según las reivindicaciones.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para fabricar una composición detergente líquida que comprende las etapas de: proporcionar (a) una alimentación que comprende de 0,005 % a 1,0 %, preferiblemente menos de 0,125 %, preferiblemente menos de 0,05 %, aún más preferiblemente de 0,006 % a 0,2 % en peso de una composición detergente líquida de un sistema estructurante externo que comprende una red de celulosa bacteriana con agua; (b) activar dicho alimento en una cámara de mezclado hasta una densidad de energía mayor de  $1,0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  para formar una red de celulosa bacteriana; y (c) proporcionar un sistema tensioactivo a un nivel de 0,01 % a 70 %, preferiblemente de 1 % a 50 %, preferiblemente de 3 % a 20 %, en peso de dicha composición detergente líquida; comprendiendo dicho sistema tensioactivo: de 5 % a 60 % en peso de dicha composición detergente líquida de un tensioactivo aniónico; de 0,1 % a 25 % en peso de dicha composición detergente líquida de un óxido de amina; y que además comprende un tensioactivo no iónico; un tensioactivo catiónico; un tensioactivo anfótero; un tensioactivo de ion híbrido; o mezclas de los mismos, en donde dicha etapa (c) de proporcionar un sistema tensioactivo bien se realiza junto con la etapa (a) o después de la etapa (b), en donde la etapa de proporcionar dicho sistema tensioactivo con dicha red de celulosa bacteriana forma una composición detergente líquida que comprende una matriz líquida que tiene una tensión de fluencia de 0,003 a 5,0 Pa a 25 °C.

## Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra una representación gráfica de la relación entre las concentraciones de celulosa bacteriana y la tensión de fluencia en función de las diferentes tecnologías de procesamiento.

La Fig. 2 muestra una representación gráfica basada en los mismos datos que los usados en la Fig. 1 con la extrapolación de tensión de fluencia para hasta 1 % de concentración de celulosa bacteriana.

La Fig. 3 muestra una figura ilustrativa de una composición detergente líquida que comprende 0,036 % en peso de una red de celulosa bacteriana preparada utilizando un dispositivo de rotor con estátor que genera una densidad de energía de  $2 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ , de la que se toma una imagen con un aumento 400x mediante microscopía óptica de campo oscuro CytoViva.

La Fig. 4 muestra una figura ilustrativa de una composición detergente líquida que comprende 0,036 % en peso de una red de celulosa bacteriana preparada utilizando un sistema de alimentación en un solo paso con un SONOLATOR® a 34473 kPa (5000 Psi) que genera una densidad de energía de  $3,5 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ , de la que se toma una imagen con un aumento 400x mediante microscopía óptica de campo oscuro CytoViva.

La Fig. 5 muestra una figura ilustrativa de la misma muestra cuya imagen aparece en la Fig. 3 con un aumento 630x mediante microscopía óptica de campo oscuro CytoViva.

La Fig. 6 muestra una figura ilustrativa de la misma muestra cuya imagen aparece en la Fig. 4, imagen tomada con un aumento 630x mediante microscopía óptica de campo oscuro CytoViva.

## Descripción detallada de la invención

Se ha descubierto en particular que una composición detergente líquida que comprende una matriz líquida que comprende: de 0,005 % a 1,0 % en peso de dicha composición detergente líquida de un sistema estructurante externo que comprende una red de celulosa bacteriana; de 30 % a 75 %, en peso de dicha composición detergente líquida de agua; de 0,01 % a 70 % en peso de dicha composición detergente líquida de un sistema tensioactivo que comprende: a. de 5 % a 60 % de un tensioactivo aniónico en peso de la composición detergente líquida; b. de 0,1 % a 0,25 % de un óxido de amina en peso de dicha composición detergente líquida; y c. además comprende un tensioactivo no iónico; un tensioactivo catiónico; un tensioactivo anfótero; un tensioactivo de ion híbrido; o mezclas de los mismos; de 0,01 % a 5 % en peso de dicha composición detergente líquida de una pluralidad de partículas en suspensión que tienen un tamaño de 100 nanómetros a 8 mm, y una densidad de partículas promedio de  $700 \text{ kg/m}^3$  a  $4,260 \text{ kg/m}^3$  a 25 °C, en donde la pluralidad de partículas en suspensión a matriz líquida tiene una diferencia de densidad de  $1 \text{ kg/m}^3$  a  $200 \text{ kg/m}^3$  a 25 °C, en donde dicha matriz líquida tiene una tensión de fluencia de 0,003 Pa a 5,0 Pa a 25 °C; y en donde dicho sistema tensioactivo tiene una relación de 2,5: 1 a 18: 1 de tensioactivo aniónico a dicho óxido de amina, proporciona suficiente capacidad de suspensión de partícula y de reducción de la viscosidad por cizallamiento. En una realización, la red de celulosa bacteriana se forma "activando" la celulosa bacteriana y un disolvente tal como agua en condiciones de procesamiento de cizallamiento elevado e intenso. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que una composición detergente líquida que comprende una red de celulosa bacteriana activada de esta manera es capaz

de proporcionar las capacidades de estructuración deseadas a niveles relativamente bajos evitando al mismo tiempo uno o más de los problemas que aparecen con los agentes estructurantes externos convencionales.

Definiciones:

5 Como se utiliza en la presente memoria, “prácticamente exento” de un componente significa que ninguna cantidad de ese componente se ha incorporado deliberadamente a la composición.

10 Como se utiliza en la presente memoria, “condiciones de procesamiento con cizallamiento elevado e intenso” significa una etapa de mezclado suficiente para activar la celulosa bacteriana y proporcionar la tensión de fluencia requerida de la presente invención.

15 Como se utiliza en la presente memoria, “matriz líquida” se refiere a los componentes líquidos de la presente composición detergente líquida, en donde las mediciones practicadas sobre la matriz líquida se realizan en ausencia de cualesquiera partículas en suspensión.

20 Como se utiliza en la presente “perlas y/o partículas en suspensión” incluye perlas sólidas, cápsulas bien vacías o que contienen ingredientes funcionales o no funcionales en las mismas, microcápsulas, partículas, y fragmentos de las mismas. “Pluralidad de partículas en suspensión” incluye tanto perlas como partículas en suspensión que pueden formarse a partir de perlas en suspensión que se descomponen.

25 En la presente memoria, un “estructurante” es cualquier material que se añade a la composición para proporcionar ventajas reológicas y estructurantes, por ejemplo según se mide por la tensión de fluencia. Como se utiliza en la presente memoria, “estructurante externo” significa un material cuya función primaria es proporcionar una alteración reológica de la matriz líquida. De forma general, por lo tanto, un estructurante externo no proporcionará, en sí mismo y por sí mismo, ninguna ventaja significativa de limpieza ni ninguna ventaja significativa de solubilización de ingredientes. Un estructurante externo es, por lo tanto, distinto de un estructurante interno que puede también modificar la reología de la matriz pero que se ha incorporado a la composición líquida con algún fin principal alternativo o adicional.

30 En la presente memoria, todos los ensayos y mediciones, salvo que se indique lo contrario, se realizan a 25 °C.

1. Matriz líquida que comprende un sistema estructurante externo

35 La composición detergente líquida de la presente invención comprende una matriz líquida que comprende de 0,005 % a 1,0 % de un sistema estructurante externo, de forma alternativa menos de 0,125 %, de forma alternativa menos de 0,05 %, de forma alternativa menos de 0,01 % de dicho sistema estructurante externo, de forma alternativa al menos 0,01 %, de forma alternativa al menos 0,05 %, en peso de la composición detergente líquida. El sistema estructurante externo para usar en la presente invención comprende una red de celulosa bacteriana que se forma a partir de fibras de celulosa bacteriana individuales que se activan en presencia de agua. En una realización, el sistema estructurante externo consiste esencialmente en una red de celulosa bacteriana.

a. Red de celulosa bacteriana

45 El sistema estructurante externo de la presente invención comprende una red de celulosa bacteriana a un nivel de hasta 100 %, de forma alternativa de hasta 99 %, de forma alternativa de hasta 95 %, de forma alternativa de hasta 80 %, de forma alternativa de hasta 70 % en peso de dicho sistema estructurante externo. El término “celulosa bacteriana” pretende abarcar cualquier tipo de celulosa producida mediante fermentación de una bacteria del género *Acetobacter* e incluye los materiales denominados popularmente como celulosa microfibrilada, y celulosa bacteriana reticulada.

50 La red de celulosa bacteriana se forma procesando una mezcla de la celulosa bacteriana en un disolvente hidrófilo, tal como agua, polioles (p. ej., etilenglicol, glicerina, polietilenglicol), o mezclas de los mismos. Este procesamiento se denomina “activación” y comprende, generalmente, homogeneización a alta presión y/o mezclado por cizallamiento elevado. Cabe destacar que se ha descubierto que la activación de la celulosa bacteriana en condiciones de procesamiento suficientemente intensas proporciona una mayor tensión de fluencia para niveles dados de la red de celulosa bacteriana. La tensión de fluencia, como se define más adelante, es una medida de la fuerza necesaria para iniciar el flujo en un sistema de tipo gel. Se cree que la tensión de fluencia es indicativa de la capacidad de suspensión de la composición líquida, así como la capacidad de permanecer in situ después de su aplicación a una superficie vertical.

60 La activación es un proceso en el que la estructura 3D de la celulosa bacteriana se modifica de tal manera que la celulosa transmite funcionalidad al disolvente base o mezcla de disolventes en la que se produce la activación, o a una composición a la que se agrega la celulosa activada. La funcionalidad incluye proporcionar dichas propiedades como espesamiento por cizallamiento, transmisión de propiedades tensión de fluencia-suspensión, congelación/descongelación, y estabilidad térmica. El procesamiento que se sigue durante el proceso de activación no requiere significativamente más que dispersar la celulosa en el disolvente de base. Este procesamiento intenso “separa” las fibras de celulosa para expandir las fibras de celulosa. La activación de la celulosa bacteriana sirve para expandir la parte de celulosa para crear una red reticulada de celulosa bacteriana, que es una red reticulada de fibras muy entrelazadas con una superficie específica muy alta. La

celulosa bacteriana reticulada activada posee una superficie específica extremadamente alta que se cree que es al menos 200 veces mayor que la celulosa microcristalina convencional (es decir, la celulosa proporcionada por fuentes vegetales).

La celulosa bacteriana utilizada en la presente memoria puede ser de cualquier tipo asociado con el producto de fermentación de microorganismos del género *Acetobacter*, y se encuentra previamente disponible, un ejemplo, de CPKelco US, es CELLULON®. Tales productos de cultivo aerobio se caracterizan por una red altamente reticulada interconectada de fibras ramificadas que son insolubles en agua. La preparación de estos productos de celulosa bacteriana es bien conocida y normalmente involucra un método para producir celulosa bacteriana reticulada aeróbicamente, en condiciones de cultivo en agitación, utilizando una cepa bacteriana de *Acetobacter aceti* var. *xylinum*. El uso de condiciones de cultivo en agitación da como resultado una producción sostenida, sobre un promedio de 70 horas, de al menos 0,1 g/litro por hora de la celulosa deseada. Puede producirse una torta húmeda de celulosa reticulada, que contiene aproximadamente 80 - 85 % de agua, usando los métodos y condiciones descritos en las patentes mencionadas anteriormente. Puede producirse una celulosa bacteriana reticulada seca utilizando técnicas de secado, tales como secado por pulverización o liofilización, que son bien conocidas. Véase la patente US-5.079.162 y US-5.144.021.

*Acetobacter* es típicamente una bacteria gram negativa con forma de bacilo de 0,6 - 0,8 micrómetros por 1,0 - 4 micrómetros. Es un organismo aerobio estricto; es decir, el metabolismo es respiratorio, no fermentativo. Esta bacteria se distingue adicionalmente por la capacidad de producir múltiples cadenas de poli-1,4 $\beta$ -glucano, químicamente idéntico a la celulosa. Las cadenas de microcelulosa, o microfibras, de celulosa bacteriana reticulada se sintetizan en la superficie bacteriana, en sitios exteriores de la membrana celular. Estas microfibras tienen dimensiones de la sección transversal de 1,6 nm a 3,2 nm por 5,8 nm a 133 nm. En una realización, la red de celulosa bacteriana tiene microfibras con una sección transversal más ancha, con una anchura de 1,6 nm a 200 nm, de forma alternativa inferior a 133 nm, de forma alternativa inferior a 100 nm, de forma alternativa inferior a 5,8 nm. De forma adicional, la red de celulosa bacteriana tiene una longitud de la microfibra promedio de al menos 100 nm, de forma alternativa de 100 a 1500 nm. En una realización, la red de celulosa bacteriana tiene una relación dimensional de la microfibra, que significa la longitud promedio de la microfibra dividida por la anchura mayor de la sección transversal de la microfibra de 10:1 a 1000:1, de forma alternativa de 100:1 a 400:1, de forma alternativa de 200:1 a 300:1.

La presencia de la red de celulosa bacteriana puede detectarse mediante una toma de imágenes de micrografía con STEM. Se obtiene una muestra de composición detergente líquida. Una rejilla de TEM de cobre 18,75  $\mu$ m (malla 1500) se coloca sobre papel de filtro y se aplican 15 gotas de la muestra a la rejilla TEM. La rejilla TEM se transfiere a papel filtro nuevo y se enjuaga con 15 gotas de agua desionizada. A continuación se toma una imagen de la rejilla TEM con un instrumento de micrografía STEM S-5200 para observar la red fibrosa. Los expertos en la técnica comprenderán que, si se detecta una red fibrosa, puede determinarse tanto la dimensión transversal de las fibras como la relación de aspecto. Los expertos en la técnica también reconocerán que se pueden usar técnicas analíticas alternativas para detectar la presencia de la red de celulosa bacteriana tal como la microscopía de fuerza atómica usando la misma rejilla TEM y las etapas de depósito y enjuague descritas anteriormente. Se puede obtener una representación 3D de microscopía de fuerza atómica que muestra tanto las dimensiones de la fibra como el grado de reticulación.

El pequeño tamaño de la sección transversal de estas fibras producidas por *Acetobacter*, junto con la gran longitud y la hidrofiliidad inherente de la celulosa, proporciona un producto de celulosa que tiene una capacidad inusualmente alta para absorber soluciones acuosas. A menudo se han utilizado aditivos junto con la celulosa bacteriana para ayudar a la formación de dispersiones viscosas estables.

Ejemplos no limitativos adicionales de celulosas bacterianas adecuadas se describen en las patentes US-6.967.027 de Heux y col.; US-5.207.826 de Westland y col.; US-4.487.634 de Turbak y col.; US-4.373.702 de Turbak y col. y US-4.863.565 de Johnson y, en la publicación de patente US-2007/0027108 de Yang y col.

#### i. Métodos para activar la celulosa bacteriana

En una realización, la red de celulosa bacteriana se forma "activando" la celulosa bacteriana en condiciones de procesamiento de cizallamiento elevado e intenso. Se ha descubierto algo importante: que el uso de condiciones de procesamiento de cizallamiento elevado e intenso proporciona a la red de celulosa bacteriana mejores capacidades de estructuración. Al usar condiciones de procesamiento intensivas, la red de celulosa bacteriana puede proporcionar los beneficios estructurantes deseados a niveles más bajos y sin necesidad de modificaciones químicas y físicas costosas.

En una realización, la etapa de activar dicha celulosa bacteriana en condiciones de procesamiento de cizallamiento elevado e intenso comprende: activar la celulosa bacteriana y un disolvente, p. ej. agua, a una densidad energética mayor de  $1,0 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup>, de forma alternativa, mayor de  $2,0 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup>. En una realización, la etapa de activación se efectúa con una densidad energética de  $2,0 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup> a  $5,0 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup>, de forma alternativa de  $5,0 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup> a  $2,0 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup>, de forma alternativa de  $8,0 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup> a  $1,0 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup>. Se ha descubierto algo importante: que la activación de la celulosa bacteriana en condiciones de procesamiento de cizallamiento elevado e intenso indicadas en la presente memoria, que las formulaciones que tienen aún menos de 0,05 % en peso de dicha celulosa bacteriana son capaces de proporcionar las ventajas reológicas deseadas, tales como la tensión de fluencia y la suspensión de partículas. En una realización, cuando la activación se lleva a cabo con un procesamiento de

cizallamiento elevado e intenso, el nivel de celulosa bacteriana es de 0,005 % en peso a 0,05 % en peso, de forma alternativa menor a 0,03 % en peso, de forma alternativa menor a 0,01 % en peso.

Las técnicas de procesamiento capaces de proporcionar esta cantidad de densidad energética incluyen mezcladores de alta cizalla convencionales, mezcladores estáticos, mezcladores de hélice y en tanque, mezcladores con rotor/estátor, y homogeneizadores Gaulin, y SONOLATOR® de Sonic Corp de CT. En una realización, la etapa de activación de la celulosa bacteriana se lleva a cabo con un homogeneizador de alta presión que comprende una cámara de mezclado y una pala vibrante, en donde se fuerza la alimentación en la cámara de mezclado a través de un orificio. La alimentación que se produce a presión se acelera conforme pasa a través del orificio y entra en contacto con la pala vibrante.

En una realización, la etapa de activación de dicha celulosa bacteriana en condiciones de procesamiento de cizallamiento elevado e intenso implica provocar cavitación hidrodinámica, lo que se consigue utilizando un SONOLATOR®. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la mezcla dentro de la cámara de mezclado experimenta cavitación hidrodinámica dentro de la cámara de mezclado, lo que hace que la celulosa bacteriana forme una red de celulosa bacteriana con suficiente grado de interconectividad para proporcionar una mejor capacidad de reducción de la viscosidad por cizallamiento.

Se ha descubierto algo importante: que determinadas condiciones de procesamiento mejoran la capacidad de la celulosa bacteriana para proporcionar las ventajas reológicas deseadas a la composición, incluida una mejor tensión de fluencia a niveles inferiores de la celulosa bacteriana. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que dicha ventaja se logra aumentando la interconectividad de la red de celulosa bacteriana formada dentro de la matriz líquida.

Un método para mejorar la capacidad de la celulosa bacteriana para formar la red de celulosa bacteriana es activar la celulosa bacteriana con una solución acuosa como una premezcla en condiciones de mezclado convencionales antes de ponerse en contacto con una segunda corriente. Puede proporcionarse una segunda corriente que comprende el resto de componentes deseados, tales como tensioactivos, perfumes, partículas, e ingredientes auxiliares. En una realización, la celulosa bacteriana y una solución acuosa se combinan como una premezcla. Esta premezcla puede someterse a condiciones de cizallamiento elevado e intenso pero no es necesario. En una realización, se desea llevar a cabo esta etapa de premezcla utilizando tecnologías de mezclado convencionales, tales como un mezclador en línea continuo o discontinuo a densidades energéticas de hasta  $1,0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ .

Otro método para mejorar la capacidad de formación de la red de celulosa por la celulosa bacteriana es poner en contacto la celulosa bacteriana en forma seca o de polvo directamente en una corriente de alimentación de las sustancias activas líquidas dirigida a la cámara de mezclado de un homogeneizador ultrasónico o mezclador en línea. El polvo se puede añadir agregar inmediatamente antes de que la alimentación entre en la cámara de mezclado o puede añadirse como una alimentación independiente de la corriente de sustancia(s) activa(s). Ventajosamente, al introducir la forma en polvo sin premezclar o con una etapa de activación independiente, se puede lograr un sistema de un solo paso que permite simplificar el procesamiento y un ahorro de costes/espacio.

## ii. Celulosa bacteriana recubierta con espesante polimérico

En una realización, el sistema estructurante externo además comprende una celulosa bacteriana que está al menos parcialmente recubierta con un espesante polimérico. Esta celulosa bacteriana al menos parcialmente recubierta puede prepararse según los métodos descritos en la publicación de la patente US-2007/0027108 de Yang y col. en ¶¶ 8 - 19. En un proceso adecuado, la celulosa bacteriana se somete a mezclado con un espesante polimérico para recubrir al menos parcialmente las fibras y haces de celulosa bacteriana. Se cree que la dilaceración de la celulosa bacteriana y el espesante polimérico permite la generación deseada de un recubrimiento espesante polimérico sobre al menos una parte de las fibras y/o haces de celulosa bacteriana.

En una realización el método de producción de dicha celulosa bacteriana al menos parcialmente recubierta comprende una proporción de celulosa bacteriana a espesante polimérico que comprende de 0,1 % a 5 % de la celulosa bacteriana, de forma alternativa de 0,5 % a 3,0 %, en peso de espesante polimérico adicional; y de 10 % a 900 % del espesante polimérico en peso de la celulosa bacteriana.

En una realización, el espesante polimérico comprende un hidrocoloide, al menos en éter de celulosa cargado, al menos una goma polimérica, y mezclas de los mismos. Un hidrocoloide adecuado incluye carboximetilcelulosa ("CMC"). Las gomas poliméricas adecuadas comprenden productos de xantano, pectina, alginatos, goma gellan, goma welan, goma diutan, goma ramsano, carragenato, goma guar, agar, goma arábica, goma ghatti, goma karaya, goma tragacanto, goma de tamarindo, goma de algarrobo, y mezclas de los mismos. Véase la patente US- 2007/0027108 en ¶¶ 6 y 16.

En otra realización, la celulosa bacteriana no experimenta ninguna modificación química o física aparte de la activación y/o el recubrimiento espesante polimérico. En una realización, la celulosa bacteriana está exenta de una modificación química que comprende esterificación o eterificación mediante la adición de grupos hidrófobos sobre las fibras, lo que significa que las fibras de celulosa bacteriana no están modificadas para ser tensioactivas, en donde tensioactivo significa que el ingrediente disminuye la tensión superficial del medio en el que se disuelve. En otra realización, la celulosa bacteriana está exenta de cualquier modificación física, incluido el recubrimiento de las fibras con materiales hidrófobos. Se ha descubierto

algo importante: que al activar la red de celulosa bacteriana según la invención de la presente memoria, las fibras no tienen que modificarse como se menciona en la publicación WO 2007/068344 de Cai y col.

#### b. Agentes estructurantes adicionales

En una realización, el sistema estructurante externo además comprende agentes estructurantes adicionales tales como materiales cristalinos no poliméricos funcionalizados con hidroxilo, agentes estructurantes poliméricos, y mezclas de los mismos. Preferentemente, el sistema estructurante externo además comprende una carboximetilcelulosa, una carboximetilcelulosa modificada, y mezclas de las mismas; y de forma opcional, un espesante polimérico seleccionado de productos de xantano, pectina, alginatos, goma gellan, goma welan, goma diutan, goma rhaman, carragenato, goma guar, agar, goma arábica, goma ghatti, goma karaya, goma tragacanto, goma de tamarindo, goma de algarrobo, y mezclas de los mismos.

#### i. Materiales cristalinos no poliméricos funcionalizados con hidroxilo

Un agente estructurante adicional adecuado comprende materiales no poliméricos (excepto la alcoxilación convencional) cristalinos funcionalizados con hidroxilo que pueden formar sistemas estructurantes filamentosos por toda la matriz líquida cuando se cristalizan dentro de la matriz in situ. Dichos materiales pueden caracterizarse, generalmente, como ácidos grasos, ésteres grasos o ceras grasas que contienen grupos hidroxilo, cristalinos. Véase p. ej. la patente US-7.169.741 de la col. 9, línea 61 a la col. 11, línea 4, y la patente US-6.080.708 y la publicación WO 2002/0040627.

#### ii. Agentes estructurantes poliméricos

En las composiciones líquidas de la presente memoria pueden utilizarse otros tipos de agentes estructurantes orgánicos, además de los agentes estructurantes cristalinos no poliméricos que contienen hidroxilo anteriormente descritos en la presente memoria. También pueden emplearse materiales poliméricos que proporcionarán capacidades de reducción de la viscosidad por cizallamiento a la matriz líquida. Los agentes estructurantes poliméricos adecuados incluyen los de tipo poliácido, polisacárido o derivado de polisacárido. Los derivados de polisacáridos usados de forma típica como agentes estructurantes comprenden materiales de goma polimérica. Dichas gomas poliméricas incluyen pectina, alginato, arabinogalactano (goma arábica), carragenato, goma gellan, goma xantano y goma guar. La goma gellan es un heteropolisacárido preparado por fermentación de *Pseudomonas elodea* ATCC 31461 y se comercializa por CP Kelco U.S., Inc. con el nombre comercial KELCOGEL. Se describen procesos de preparación de goma gellan en US-4.326.052; US-4.326.053; US-4.377.636 y US-4.385.123.

En una realización, el sistema estructurante externo está exento o prácticamente exento de cualquier agente estructurante adicional conocido en la técnica tales como los relacionados en la presente memoria, por ejemplo: exento o prácticamente exento de materiales cristalinos no poliméricos funcionalizados con hidroxilo; exento o prácticamente exento de agentes estructurantes poliméricos incluidas gomas poliméricas, pectina, alginato, arabinogalactano (goma arábica), carragenato, goma gellan, goma xantano y goma guar. Se ha descubierto algo importante: que el sistema estructurante externo de la presente invención proporciona suficientes ventajas reológicas, tales como la suspensión de perlas y capacidades de reducción de la viscosidad por cizallamiento, sin depender de ingredientes estructurantes más allá de la red de celulosa bacteriana descrita en la presente memoria.

## 2. Características estructurales de la matriz líquida

### a. Tensión de fluencia

La matriz líquida de la composición detergente líquida de la presente invención tiene una tensión de fluencia de 0,003 Pa a 5,0 Pa, de forma alternativa de 0,01 Pa a 1,0 Pa, de forma alternativa de 0,05 Pa a 0,2 Pa, como se define mediante el ensayo de tensión de fluencia, definido en la presente memoria. De manera importante, aunque el % de celulosa bacteriana se determina por el peso total de la composición detergente líquida, que incluye tanto la matriz líquida como las partículas suspendidas, la tensión de fluencia se mide solamente a partir de la matriz líquida. Esto es importante porque la presencia de partículas suspendidas puede variar las mediciones de la tensión de fluencia. Se ha descubierto algo importante: que la mayor densidad de energía utilizada durante la activación se correlaciona con una mayor tensión de fluencia. En una realización, donde la activación es mediante un SONOLATOR® a una densidad de energía de  $2,0 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup> a  $5,0 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup>, una matriz líquida que tiene de 0,006 % a 0,2 % de red de celulosa bacteriana proporciona una tensión de fluencia de 0,005 Pa a 1 Pa, y de 0,6 % a 1 % de red de celulosa bacteriana proporciona una tensión de fluencia de 2,85 a 5 Pa.

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que aunque se describen agentes estructurantes conocidos para proporcionar capacidades de reducción de la viscosidad por cizallamiento, la habilidad de una composición para suspender partículas no es una correlación directa a las capacidades de reducción de la viscosidad por cizallamiento de la composición. En su lugar, la capacidad de una composición para suspender partículas se mide por la tensión de fluencia. Por ejemplo, dos composiciones que tienen las capacidades de reducción de la viscosidad por cizallamiento dentro de un intervalo determinado de velocidad de cizallamiento pueden tener valores de tensión de fluencia diferentes. Se cree que para estabilizar las partículas en suspensión en la matriz

líquida de la composición detergente líquida, la tensión ejercida por una única perla o partícula no debería exceder la tensión de fluencia de la matriz líquida. Si esta condición se cumple, la composición detergente líquida será menos susceptible de, de forma alternativa capaz de prevenir, la sedimentación o la formación de nata y la flotación o sedimentación de las partículas y/o material particulado en suspensión en condiciones estáticas.

Ensayos de tensión de fluencia:

Para muestras que tienen menos de 0,1 % de celulosa bacteriana, se realiza un ensayo de tensión de fluencia dinámico. El ensayo de tensión de fluencia dinámico se realiza de la siguiente manera: se coloca una muestra en un reómetro AR G2 de esfuerzo controlado con geometría de doble cilindro concéntrico de TA Instruments ("Reómetro") y se somete a un intervalo de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $0,001 \text{ s}^{-1}$ . Cincuenta mediciones, separadas uniformemente entre sí sobre una escala logarítmica (según se determina con el reómetro) se realizan a velocidades de cizallamiento variables en el intervalo indicado, y se mide y registra la viscosidad en estado estacionario y la tensión aplicada para cada nivel impuesto de velocidad de cizallamiento. Los datos de tensión aplicada vs. velocidad de cizallamiento impuesta se representan gráficamente y se ajustan a un modelo de Hershel-Bulkley modificado para tener en cuenta la presencia de una viscosidad constante a velocidades de cizallamiento elevadas proporcionadas por el tensioactivo y los ingredientes adyuvantes presentes en la matriz líquida.

Se utiliza la siguiente ecuación para modelar el esfuerzo de la matriz líquida:

$$\sigma = P1 + P2 * \dot{\gamma}^{P3} + P4 * \dot{\gamma}$$

donde:  $\sigma$ : Tensión, variable dependiente;  $P1$ : Tensión de fluencia, parámetro de ajuste;  $P2$ : Término de viscosidad en el modelo de Hershel-Bulkley, parámetro de ajuste;  $\dot{\gamma}$ : Velocidad de cizallamiento, variable independiente;  $P3$ : Exponente en el modelo de Hershel-Bulkley, parámetro de ajuste; y  $P4$ : Viscosidad asintótica a velocidades de cizallamiento elevadas, parámetro de ajuste. Un experto en la técnica entenderá que el procedimiento de ajuste debido al modelo de Hershel-Bulkley de los datos recogidos de la muestra proporcionará los parámetros de  $P1$  a  $P4$ , que incluyen la tensión de fluencia ( $P1$ ). El modelo de Hershel-Bulkley se describe en "Rheometry of Pastes Suspensions and Granular Material" página 163, Philippe Coussot, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2005).

Para muestras que tienen 0,1 % o más de celulosa bacteriana, se realiza una prueba de fluencia múltiple en donde la muestra se coloca en el mismo Reómetro anteriormente utilizado y se aplica una gama de esfuerzos. Primero, se introduce una muestra en el reómetro provisto de geometría de doble disco concéntrico, se aplica una cizalla de  $100 \text{ s}^{-1}$  durante 1 minuto, y luego se espera 1 minuto. A continuación, las mediciones se realizan para cantidades variables de esfuerzo aplicado y el Reómetro registra la deformación de la muestra inducida en cada nivel de esfuerzo. Los niveles de esfuerzo para esta prueba son: 0,0001 Pa, 0,0005 Pa, 0,001 Pa, 0,0015 Pa, 0,002 Pa, 0,003 Pa, 0,004 Pa, 0,005 Pa, y así sucesivamente en intervalos de 0,001 Pa hasta que se registre un desplazamiento continuo de la muestra. El nivel de esfuerzo que da como resultado este desplazamiento continuo se considera el punto en el que la tensión aplicada es superior a la tensión de fluencia de la muestra. Si incluso la cantidad más baja de tensión aplicada provoca un desplazamiento continuo, la tensión de fluencia del material está por debajo del límite de resolución del instrumento.

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la tensión de fluencia es indicativa de la capacidad de la composición detergente líquida para suspender perlas. Cuando la tensión de fluencia de la composición detergente líquida es igual o superior al esfuerzo aplicado por una sola perla en suspensión, la perla, una vez suspendida en la matriz líquida, debe permanecer suspendida y no tender a flotar o hundirse. La tensión aplicada por un glóbulo suspendido se determina según la fuerza neta aplicada por una sola perla,  $F$ , dividida por la superficie sobre la cual se aplica esta fuerza,  $S$ .

$$\sigma_B = \frac{F}{S}$$

$F$  depende de la diferencia de densidades entre la matriz líquida y la partícula en suspensión, así como del volumen de partículas en suspensión.

$$F = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot (\rho_s - \rho_l) \cdot g$$

$\rho_s$  y  $\rho_l$  son las densidades del glóbulo suspendido y la matriz líquida, respectivamente, y  $R$  es el radio de la perla, y  $g$  es la gravedad.

$S$ , se calcula mediante:

$$S = K \cdot (4 \cdot \pi \cdot R^2)$$

K se ha calculado como una constante de 3,5.

Además de esta condición básica de que la tensión ejercida por una única perla o partícula no debería exceder la tensión de fluencia de la matriz líquida en condiciones estáticas, el comportamiento del sistema se complica aún más cuando se aplica tensión externa a la composición detergente líquida. Bajo la acción de fuerzas externas tales como durante el vertido del producto, la composición detergente líquida se fuerza a fluir, por tanto, la tensión de fluencia durante el proceso de vertido se reduce y, después del vertido, la microestructura requiere algún tiempo para volver a sus propiedades en reposo. El ensayo de uso durante el vertido descrito en la sección siguiente se utiliza para evaluar la estabilidad de las partículas en suspensión durante dicho esfuerzo externo.

#### b. Ensayo de uso durante el vertido

Para confirmar la capacidad de la composición detergente líquida para suspender perlas en condiciones de uso, tal como cuando se vierte o presuriza por bombeo, se puede realizar un ensayo de uso durante el vertido. En una realización, la composición detergente líquida es capaz de suspender perlas y/o partículas según la presente invención con arreglo al ensayo de uso durante el vertido.

Ensayo de uso durante el vertido: El ensayo se realiza a 23 °C. Etapa 1: introducir 600 ml de la muestra en una botella de plástico transparente de 600 ml tal como el recipiente Dawn PLUS actualmente disponible con una botella Power Scrubbers o una botella como se describe en USD55503. Etapa 2: A tiempo 0, invertir la botella 135° y manualmente apretar la botella con una mano ejerciendo una presión de 34,5 kPa a 69 kPa (5 psi a 10 psi) sobre la botella dejando que 9,4 gramos de composición de muestra salgan de la botella. Etapa 3: Colocar la botella en posición vertical, en posición de reposo y tomar una fotografía de la parte delantera de la botella y de la base de la botella. Etapa 4: Espere 15 minutos, después repita las Etapas 2 y 3, pero girando la botella 90° antes de apretar manualmente la botella. Repetir la Etapa 4 hasta liberar 450 ml de muestra de la botella. Comparar la distribución de perlas en las imágenes, y si más de 1/2 perlas flotan hasta la parte superior de la botella o se hunden hasta el fondo de la botella, la muestra no supera el ensayo. Las muestras que no superan el ensayo están fuera del alcance de la presente invención.

#### c. Capacidades de reducción de la viscosidad por cizallamiento

La matriz líquida de la presente invención es un fluido que presenta reducción de la viscosidad por cizallamiento, lo que significa que la matriz líquida tiene una viscosidad de vertido específica, una viscosidad a bajo esfuerzo, y una relación de estos dos valores de viscosidad. Estas viscosidades se miden en la presente memoria utilizando un viscosímetro CLS 100 de Carrimed con una placa de acero inoxidable paralela de 40 mm que tiene un hueco de 500 micrómetros, a 25 °C.

La viscosidad de vertido, como se define en la presente memoria, se mide a una velocidad de cizallamiento de 20 s<sup>-1</sup>. Los agentes estructurantes externos adecuados son aquellos que proporcionan una matriz líquida que tiene una viscosidad de vertido que generalmente está comprendida en el intervalo de 100 mPa.s a 2500 mPa.s (de 100 a 2500 cps), de forma alternativa de 100 mPa.s a 1500 mPa.s (de 100 a 1500 cps).

La viscosidad a bajo esfuerzo, como se define en la presente memoria, se determina a un esfuerzo constante bajo de 0,1 Pa. La matriz líquida tiene una viscosidad a bajo esfuerzo de al menos 1500 MPa.s (1500 cps), de forma alternativa al menos 10.000 MPa.s (10.000 cps), y de forma alternativa al menos 50.000 MPa.s (50.000 cps). Esta viscosidad a bajo esfuerzo representa la viscosidad de la matriz líquida en condiciones de estrés de uso típicas y durante el transporte y el envasado. La viscosidad a bajo esfuerzo se mide utilizando un viscosímetro Carrimed en un experimento de fluencia de viscosidad a bajo esfuerzo en intervalos de 5 minutos, realizado de nuevo a 25 °C. Las mediciones de reología en intervalos de 5 minutos se realizan una vez que la reología de la matriz se ha recuperado totalmente de cualquier evento de alto cizallamiento pasado y ha permanecido a una velocidad de cizallamiento cero durante 10 minutos entre cargar la muestra en el viscosímetro y ejecutar la prueba. Se utilizan los datos de los últimos 3 minutos para ajustar una línea recta y, de la pendiente de esta línea, se calcula la viscosidad.

Finalmente, para presentar características de reducción de la viscosidad por cizallamiento adecuadas, en una realización, la matriz líquida tiene una relación del valor de su viscosidad a bajo esfuerzo al valor de su viscosidad de vertido, que es al menos 2, de forma alternativa al menos 10, de forma alternativa al menos 100, hasta 2000 o 1000.

#### d. Estabilidad de congelación/descongelación

En otra realización, la composición detergente líquida proporciona estabilidad de congelación/descongelación. La estabilidad de congelación/descongelación significa que la composición generalmente mantiene la misma tensión de fluencia e índice de reducción de la viscosidad por cizallamiento después de 1 a 3 ciclos de congelación/descongelación. Como se utiliza en la presente memoria, “generalmente retiene” significa que la tensión de fluencia, el comportamiento de reducción de la viscosidad por cizallamiento, permanece dentro del valor de 1 % a 5 % del que tenía antes del ciclo, después de cada ciclo(s) sucesivo(s) de congelación/descongelación. Además, el ensayo de uso durante el vertido se mide como si continuase pasando después de un ciclo (s) de congelación/descongelación posterior. El experto en la técnica sabrá cómo realizar un ensayo de

congelación/descongelación: en resumen, se prepara una muestra y se almacena en una botella de plástico transparente de 600 ml. A continuación, la muestra se congela rápidamente, posteriormente se la deja descongelar a temperatura ambiente, dando como resultado un ciclo de congelación/descongelación. Pueden calcularse la tensión de fluencia, las características de reducción de la viscosidad por cizallamiento y el ensayo de uso durante el vertido.

### 3. Sistema tensioactivo

La matriz líquida de la composición detergente líquida se puede preparar para cualquier propósito de limpieza adecuado, incluidos aunque no de forma limitativa, lavado de ropa; limpieza de superficies duras, tales como lavado manual de vajilla, limpieza de encimeras o mesas, limpieza de ventanas, y lavado automático de vajilla; y como producto de higiene personal para el cabello (champú o acondicionador) o jabón corporal. Así, el sistema tensioactivo se selecciona dependiendo de la aplicación deseada. Los tensioactivos adecuados incluyen cualquier tensioactivo convencional conocido para usar con los propósitos de limpieza anteriores.

Sin embargo, los tensioactivos pueden proporcionar algunos beneficios estructurantes y modificadores de la reología. El sistema tensioactivo de la presente invención no está incluido en la definición de estructurante externo.

La matriz líquida comprende de 0,01 % a 70 %, de forma alternativa de 1 % a 50 %, de forma alternativa de 3 % a 20 % de un sistema tensioactivo, en peso de la composición detergente líquida. El sistema tensioactivo de la presente invención comprende: a. de 5 % a 60 % de un tensioactivo aniónico en peso de dicha composición detergente líquida; b. de 0,1 % a 25 % de un óxido de amina en peso de dicha composición detergente líquida; y c. además comprende un tensioactivo no iónico; un tensioactivo catiónico; un tensioactivo anfótilo; un tensioactivo de ion híbrido; o mezclas de los mismos, y en donde dicho sistema tensioactivo tiene una relación de 2,5: 1 a 18: 1 de tensioactivo aniónico a dicho óxido de amina. Los tensioactivos adecuados para su uso en la presente memoria se describen en la patente US-2005/0203213 de Pommiers *y col.*, US-2004/0018950 de Foley *y col.*, WO 2006/116099 de Fleckenstein *y col.*, y US-7.169.741 de Barry *y col.*

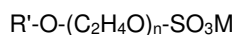
En una realización, la matriz líquida comprende una relación de peso del sistema tensioactivo al estructurante externo, es decir, la red de celulosa bacteriana, de 1:1 a 5000:1, de forma alternativa de 100:1 a 2000:1, de forma alternativa de 500:1 a 1000:1. Notablemente, aunque las cantidades tanto del estructurante externo como de los tensioactivos pueden variar, la presente invención es capaz de proporcionar capacidades adecuadas de reducción de la viscosidad por cizallamiento y tensión de fluencia con mayores cantidades de estructurante externo respecto al sistema tensioactivo, tal como más de 1000:1.

#### a. Tensioactivos aniónicos

En una realización, la matriz líquida comprende de 5 % a 60 %, de forma alternativa de 10 % a 40 %, de forma alternativa de 15 % a 35 % en peso de composición detergente líquida, de uno o más de los tensioactivos aniónicos siguientes. Los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen los ácidos alquil sulfónicos, ácidos alquil benceno sulfónicos, sulfatos de alquilo etoxilados y sus sales así como materiales de sulfato de alquilo alcoxilados o no alcoxilados.

En una realización, el tensioactivo aniónico comprende una sales de metal alcalino de ácidos alquilbencenosulfónicos C<sub>10-16</sub>, preferiblemente ácidos alquilbencenosulfónicos C<sub>11-14</sub>. En una realización, el grupo alquilo es lineal y dichos alquilbenceno sulfonatos lineales se conocen como "LAS". Los alquilbenceno sulfonatos, y en particular los LAS, son bien conocidos en la técnica. Tales tensioactivos y su preparación se describen, por ejemplo, en las patentes US-2.220.099 y US-2.477.383. Otros tensioactivos aniónicos adecuados incluyen: alquilbencenosulfonatos de cadena lineal de sodio y de potasio en los que el número promedio de átomos de carbono en el grupo alquilo es de 11 a 14. C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> sódico, p. ej., C<sub>12</sub>, LAS es un tensioactivo aniónico adecuado para su uso en la presente memoria.

Otro tensioactivo aniónico preferido comprende tensioactivos de alquil sulfato etoxilados. Tales materiales, también conocidos como alquiletersulfatos o alquilsulfatos polietoxilados, son los correspondientes a la fórmula:



en donde R' es un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, n es de 1 a 20, y M es un catión formador de sales; de forma alternativa, R' es alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, n es de 1 a 15, y M es sodio, potasio, amonio, alquilamonio, o alcanolamonio. En otra realización, R' es un C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, n es de 1 a 6 y M es sodio. Los alquil éter sulfatos se usarán en general en forma de mezclas que comprenden unas longitudes de cadena de R' variables y unos grados variables de etoxilación. Frecuentemente, dichas mezclas inevitablemente contendrán también algunos materiales de tipo alquilsulfato no etoxilado, es decir, tensioactivos de la fórmula anterior del alquilsulfato etoxilado, en donde n=0. Los alquilsulfatos no etoxilados pueden también añadirse por separado a las composiciones de esta invención y usarse como tales o en cualquier otro componente tensioactivo aniónico que pueda estar presente.

Los tensioactivos de alquil éter sulfato no alcoxilados adecuados, p. ej., no etoxilados, son los producidos por la sulfatación de alcoholes grasos C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> superiores. Los tensioactivos de tipo alquilsulfato primario convencionales tienen la fórmula general: ROSO<sub>3</sub>-M<sup>+</sup>, en donde R es de forma típica un grupo hidrocarbilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> lineal, que

puede ser de cadena lineal o de cadena ramificada, y M es un catión de solubilización en agua; de forma alternativa, R es un alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> y M es metal alcalino. En una realización, R es C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> y M es sodio.

Una realización proporciona un sistema tensioactivo que comprende de 10 % a 35 % en peso de dicha composición detergente líquida de un tensioactivo aniónico que comprende: alquilbenceno C<sub>10</sub>-16 sulfonatos lineales, sulfatos de alquilo C<sub>8</sub>-20 polietoxilados que tienen de 1 a 20 moles de óxido de etileno, alcoholes C<sub>8</sub>-16 polietoxilados que tienen de 1 a 16 moles de óxido de etileno, y mezclas de los mismos.

Cuando la composición detergente líquida es para higiene personal (es decir, champú o jabón corporal), el tensioactivo aniónico puede incluir: laurilsulfato amónico, laurethsulfato amónico, laurilsulfato de trietilamina, laurethsulfato de trietilamina, laurilsulfato de trietanolamina, laurethsulfato de trietanolamina, laurilsulfato de monoetanolamina, laurethsulfato de monoetanolamina, laurilsulfato de dietanolamina, laurethsulfato de dietanolamina, sulfato sódico de monoglicérido láurico, laurilsulfato sódico, laurethsulfato sódico, laurilsulfato potásico, laurethsulfato potásico, laurilsarcosinato de sodio, lauroilsarcosinato de sodio, laurilsarcosina, cocoilsarcosina, cocoilsulfato amónico, lauroilsulfato amónico, cocoilsulfato sódico, lauroilsulfato sódico, cocoilsulfato potásico, laurilsulfato potásico, laurilsulfato de trietanolamina, laurilsulfato de trietanolamina, cocoilsulfato de monoetanolamina, laurilsulfato de monoetanolamina, tridecibencenosulfonato sódico, dodecibencenosulfonato sódico, y mezclas de los mismos. Ejemplos no limitativos de otros tensioactivos aniónicos, de ion híbrido, anfóteros u opcionales, así como otros ingredientes adyuvantes, adecuados para usar en las composiciones de higiene personal se describen en *Emulsifiers and Detergents* de McCutcheon, 1989 Annual, publicado por M. C. C. Publishing Co., y patentes US-3.929.678; US-2.658.072; US-2.438.091; y US-2.528.378.

#### b. Tensioactivos no iónicos

En una realización, la matriz líquida comprende de 0,1 % a 20 %, de forma alternativa de 0,2 % a 15 %, de forma alternativa de 0,5 % a 10 % en peso de la composición detergente líquida, de uno o más tensioactivos aniónicos. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen cualquiera de los tipos de tensioactivos no iónicos convencionales usados habitualmente en composiciones limpiadoras líquidas. Estos incluyen alcoholes grasos alcoxilados, polímeros de bloque de óxido de etileno (EO)- óxido de propileno (PO), y tensioactivos de óxido de amina. Son adecuados para usar en las composiciones detergentes líquidas de la presente memoria los tensioactivos no iónicos que son normalmente líquidos.

Los tensioactivos no iónicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen los tensioactivos no iónicos de alcoxilato de alcohol. Los alcoxilatos de alcohol son materiales que se corresponden con la fórmula general:  $R^1(C_mH_{2m}O)_pOH$  en donde  $R^1$  es un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, m es de 2 a 4 y n está comprendido en el intervalo de 2 a 12; de forma alternativa,  $R^1$  es un grupo alquilo que puede ser primario o secundario, que contiene de 9 a 15 átomos de carbono, de forma alternativa de 10 a 14 átomos de carbono. En otra realización, los alcoholes grasos alcoxilados serán materiales etoxilados que contienen de 2 a 12, de forma alternativa de 3 a 10, restos EO por molécula.

Los materiales de tipo alcohol graso alcoxilado útiles en las composiciones líquidas de la presente memoria tendrán frecuentemente un balance hidrófilo-lipófilo (HLB) comprendido en el intervalo de 3 a 17, de forma alternativa de 6 a 15, de forma alternativa de 8 a 15. Se han comercializado tensioactivos no iónicos de tipo alcohol graso alcoxilado con los nombres comerciales Neodol y Dobanol de Shell Chemical Company.

Otro tensioactivo no iónico adecuado para usar incluye polímeros de bloque de óxido de etileno (EO) - óxido de propileno (PO), tales como los comercializados con el nombre comercial Pluronic. Estos materiales se forman añadiendo bloques de restos de óxido de etileno a los extremos de cadenas de polipropilenglicol para ajustar las propiedades tensioactivas de los polímeros de bloque resultantes. Véase Davidsohn y Milwidsky; *Synthetic Detergents*, 7<sup>a</sup> Ed.; Longman Scientific and Technical (1987) págs. 34-36, 189-191 y en las patentes US-2.674.619 y US-2.677.700.

Las composiciones detergentes líquidas comprenden de 0,1 % a 25 % en peso de la composición detergente líquida de un tensioactivo de tipo óxido de amina. Frecuentemente, los óxidos de amina se denominan en la técnica como tensioactivos no iónicos "semipolares", y tienen la fórmula:  $R(EO)_x(PO)_y(BO)_zN(O)(CH_2R')_2.qH_2O$ . En esta fórmula, R es un resto hidrocarbilo de cadena relativamente larga que puede ser saturado o insaturado, lineal o ramificado, y puede contener de 8 a 20, de forma alternativa de 10 a 16 átomos de carbono y, de forma alternativa, es un alquilo primario C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>. R' es un resto de cadena corta, tal como un hidrógeno, metilo y -CH<sub>2</sub>OH. Cuando x+y+z es diferente de 0, EO es etilenoxi, PO es propilenoxi y BO es butilenoxi, es decir, óxido de alquildimetil C<sub>12</sub>-14 amina.

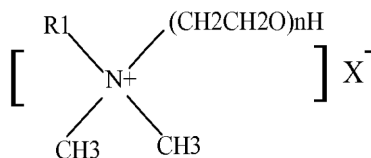
El sistema tensioactivo comprende tensioactivo aniónico y óxido de amina en una relación de peso de 2.5:1 a 18:1.

#### c. Tensioactivos catiónicos

Los tensioactivos catiónicos, cuando están presentes en la forma detergente de la composición, están presentes en una cantidad eficaz, tal como de 0,1 % a 20 %, de forma alternativa de 0,2 % a 5 %, de forma alternativa de 0,5 % a 1 %, en peso de la composición detergente líquida.

Los tensioactivos catiónicos adecuados son tensioactivos de amonio cuaternario. Los tensioactivos de amonio cuaternario adecuados se seleccionan del grupo que consiste en tensioactivos mono N-alquil o alquénil amonio

C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente N-alquil o alquencil amonio C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, en donde las posiciones N restantes están sustituidas por grupos metilo, hidroxietilo o hidroxipropilo. Otro tensioactivo catiónico preferido es un éster alquílico o alquencil C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> de un alcohol de amonio cuaternario, tal como ésteres cuaternarios de cloro. Más preferiblemente, los tensioactivos catiónicos tienen la siguiente fórmula:



en donde R1 es hidrocarbilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> y mezclas de los mismos, de forma alternativa alquilo C<sub>8-14</sub>, de forma alternativa alquilo C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub>, y X es un anión, tal como cloruro o bromuro.

#### d. Tensioactivos adicionales

Otros tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos anfóliticos, tensioactivos de ion híbrido, o mezclas de los mismos. Los tensioactivos anfóliticos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen amidopropilbetainas y derivados de aminas secundarias y terciarias alifáticas o heterocíclicas en las que el resto alifático puede ser de cadena lineal o ramificada y en donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene de 8 a 24 átomos de carbono y al menos un sustituyente alifático contiene un grupo aniónico soluble en agua. Cuando están presentes, los tensioactivos anfóliticos comprenden de 0,01 % a 20 %, de forma alternativa de 0,5 % a 10 %, en peso de la composición detergente líquida.

#### 4. Diaminas

Otro ingrediente opcional de las composiciones detergentes líquidas según la presente invención es una diamina. Cuando la composición detergente líquida es una composición detergente, el sistema tensioactivo líquido puede contener de 0 % a 15 %, de forma alternativa de 0,1 % a 15 %, de forma alternativa de 0,2 % a 10 %, de forma alternativa de 0,25 % a 6 %, de forma alternativa de 0,5 % a 1,5 % en peso de dicha composición detergente líquida de al menos una diamina.

Las diaminas orgánicas adecuadas son aquellas en las que tanto pK1 como pK2 están en el intervalo de 8,0 a 11,5, de forma alternativa en el intervalo de 8,4 a 11, de forma alternativa de 8,6 a 10,75. Los materiales adecuados incluyen 1,3-bis(metilamina)-ciclohexano (pKa=10 a 10,5), 1,3-propanodiamina (pK1=10,5; pK2=8,8), 1,6-hexanodiamina (pK1=11; pK2=10), 1,3-pentanodiamina (DYTEK EP®) (pK1=10,5; pK2=8,9), 2-metil-1,5-pentanodiamina (DYTEK A®) (pK1=11,2; pK2=10,0). Otros materiales de diamina adecuados incluyen diaminas primarias/primarias con separadores de alquilenos en el intervalo de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>.

Definición de pK1 y pK2 - Tal como se utiliza en esta memoria, "pKa1" y "pKa2" son cantidades de un tipo colectivamente conocido por los expertos en la técnica como "pKa". El pKa se utiliza en esta memoria de la misma manera en que habitualmente es conocida por el experto en la técnica de la química. Los valores citados en la presente memoria pueden extraerse de la bibliografía, tal como de "Critical Stability Constants: Volumen 2, Amines" de Smith y Martell, Plenum Press, NY y Londres, 1975. Puede consultarse información suplementaria sobre el "pKa" en la bibliografía relevante de la empresa, como por ejemplo la información proporcionada por DUPONT®, un proveedor de diaminas. Como definición de trabajo en la presente memoria, el pKa de las diaminas se especifica para una solución acuosa a 25 °C y para una fuerza iónica de 0,1 M a 0,5 M.

En una realización de la presente invención, el sistema tensioactivo está exento o prácticamente exento de cualquiera de los tensioactivos mencionados anteriormente, por ejemplo: exento o prácticamente exento de tensioactivo no iónico, exento o prácticamente exento de tensioactivo catiónico.

#### 5. Partículas en suspensión

Las composiciones detergentes líquidas comprenden una pluralidad de partículas en suspensión en un nivel de 0,01 % a 5 % en peso, de forma alternativa de 0,05 % a 4 % en peso, de forma alternativa de 0,1 % a 3 % en peso, de dicha composición detergente líquida. Ejemplos de partículas en suspensión adecuadas se proporcionan en la patente US-7.169.741 de Barry y col. en la col. 12 -18 y en las publicaciones de patentes US-2005/0203213 de Pommiers y col., ¶¶ 14 - 60.

##### a. Partículas en suspensión con núcleo líquido

En una realización, una o más de las partículas en suspensión tienen núcleos líquidos. Estas partículas funcionan especialmente bien en términos de estabilidad dentro de la composición detergente antes de su uso; pero son adecuadamente inestables en soluciones de lavado formadas a partir de dichos productos. En una realización, el núcleo líquido tiene un material polimérico cargado iónicamente encapsulado en una membrana semipermeable. Esta membrana puede formarse por interacción de parte del polímero cargado iónicamente en el núcleo con otro

material polimérico de carga opuesta. Los ejemplos no limitativos de partículas en suspensión con núcleo líquido adecuadas se encuentran disponibles en la patente US-7.169.741.

#### b. Partículas en suspensión con núcleo sólido

Otro tipo de partícula en suspensión que es adecuada para su uso en la presente memoria incluye partículas (o perlas) con núcleos sólidos. En una realización, la pluralidad de partículas en suspensión comprende una perla friable tal como se describe en la patente EP-670 712. Un uso adecuado de dicha perla friable es la exfoliación de la piel. Las perlas o partículas adecuadas para exfoliación pueden tener un tamaño de partícula en el intervalo de 0,03 a 3 mm. Además, estas perlas pueden ser friables, lo que significa que durante el uso se disgregan en partículas que tienen un tamaño promedio inferior a 50 micrómetros. En una realización, la partícula en suspensión comprende un modificador perlescente. Los modificadores perlescentes adecuados incluyen diestearato de etilenglicol (EGDS),  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , mica, y mezclas de los mismos.

#### c. Tamaño/forma de la partícula

En una realización, las partículas en suspensión son perlas distinguibles a simple vista suspendidas dentro de la composición detergente líquida. En otra realización, las partículas en suspensión no se pueden distinguir a simple vista en la composición detergente líquida. La visibilidad de la partícula o perla viene determinada, por supuesto, por diferentes factores interrelacionados que incluyen el tamaño de las perlas y las diversas propiedades ópticas de las perlas y de la composición líquida en la que están dispersas. Una matriz líquida transparente o translúcida combinada con perlas opacas o translúcidas generalmente hará que las partículas sean visibles si tienen una dimensión inferior a 0,2 mm o superior, pero las perlas más pequeñas también pueden ser visibles en determinadas circunstancias. Incluso las perlas transparentes en una matriz líquida transparente podrían distinguirse a simple vista si las propiedades de refracción de las partículas y del líquido son suficientemente diferentes. Además, incluso las partículas dispersadas en una matriz líquida algo opaca podrían distinguirse a simple vista si son suficientemente grandes y tienen un color diferente al de la matriz. Como se utiliza en la presente memoria, distinguible a simple vista se refiere a partículas que tienen una dimensión inferior 0,2 mm o superior, mientras que no distinguible a simple vista se refiere a partículas que tienen una dimensión inferior a 0,2 mm.

Las partículas en suspensión tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 100 nanómetros a 8 mm. Como se define en la presente memoria, "tamaño de partícula" significa que al menos una de dichas partículas en suspensión tiene una dimensión lineal más larga como se define. Los expertos en la técnica entenderán que están disponibles técnicas adecuadas para medir el tamaño de partícula, por ejemplo, partículas en suspensión que tienen un tamaño de 10 nanómetros a 5000 nanómetros se miden por una técnica tal como dispersión de luz con un analizador de tamaño de nanopartículas de Brookhaven 90Plus, en donde una muestra de la composición se diluye hasta una concentración comprendida de 0,001 % a 1 % v/v usando agentes de humectación y/o dispersión adecuados. Una muestra 10 ml de la muestra diluida se introduce en una celda de muestra y se registran las mediciones que proporcionan el diámetro promedio de partícula; la microscopía óptica se puede utilizar para detectar tamaños de partículas de 5 micrómetros a 500 micrómetros; y las técnicas de medición macroscópicas pueden medir de 0,5 mm a 8 mm.

Se ha descubierto algo importante: que la composición detergente líquida de la presente invención es capaz de suspender una amplia gama de partículas, desde partículas distinguibles a simple vista con un tamaño de partícula de hasta 8 mm hasta agentes perlescentes que tienen tamaños de partículas generalmente inferiores a 500  $\mu\text{m}$ . En una realización, el tamaño de partícula es de 0,1 mm a 8 mm, de forma alternativa de 0,3 mm a 3 mm, y de forma alternativa de 0,5 a 4 mm. En otra realización, las partículas en suspensión no son distinguibles a simple vista, comprendiendo un tamaño de partículas de aproximadamente 100 nanómetros a 500  $\mu\text{m}$ , de forma alternativa de 1  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ , de forma alternativa de 50  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ .

En otra realización la composición detergente líquida comprende de 0,1 % a 2 % de dichas partículas en suspensión en el intervalo de 50 a 750 micrómetros de tamaño de partícula, tal como partículas de sílice- $\text{TiO}_2$  que funcionan como señales sensoriales y agentes exfoliantes de la piel y un agente mejorador de la eliminación de grasa de los platos. Además, se pueden utilizar perlas de polietileno y copolímeros de butileno/etileno de un tamaño de partícula que oscila de 50 a 350 micrómetros. Véase WO 2005/010138 de Paye y col.

#### d. Densidad de las partículas

Las partículas en suspensión utilizadas en la presente memoria tienen una densidad de 700  $\text{kg/m}^3$  a 4260  $\text{kg/m}^3$ , de forma alternativa de 800  $\text{kg/m}^3$  a 1200  $\text{kg/m}^3$ , de forma alternativa de 900  $\text{kg/m}^3$  a 1100  $\text{kg/m}^3$ , de forma alternativa de 940  $\text{kg/m}^3$  a 1050  $\text{kg/m}^3$ , de forma alternativa de 970  $\text{kg/m}^3$  a 1047  $\text{kg/m}^3$ , de forma alternativa de 990  $\text{kg/m}^3$  a 1040  $\text{kg/m}^3$  a 25 °C.

La composición detergente líquida de la presente invención es capaz de suspender partículas durante 4 semanas a 25 °C. La estabilidad puede evaluarse por el ensayo de uso durante el vertido, por observación directa o por análisis de imágenes, teniendo partículas coloreadas suspendidas en un líquido transparente contenido en una botella transparente. Una composición recién preparada de la presente invención se considera estable si menos

de 10 %, preferiblemente menos de 5 % y más preferiblemente menos de 1 % en peso de las partículas sedimentan en el fondo del recipiente tras 4 semanas de almacenamiento estático.

En una realización, la diferencia entre la densidad de la matriz líquida y la densidad de las partículas es inferior a 10 % de la densidad de la matriz líquida, alternativamente inferior a 5 % y alternativamente inferior a 3 %, alternativamente inferior a 1 %, alternativamente inferior a 0,5 %, a 25 °C. La matriz líquida y la partícula en suspensión tienen una diferencia de densidades de 10 kg/m<sup>3</sup> de 200 kg/m<sup>3</sup>, de forma alternativa de 50 kg/m<sup>3</sup> a 100 kg/m<sup>3</sup>.

De forma adecuada, las partículas están suspendidas de forma que las composiciones detergentes líquidas son estables durante 4 semanas a 25 °C. La estabilidad puede evaluarse por observación directa o por análisis de imágenes, teniendo partículas coloreadas suspendidas en un líquido transparente contenido en una botella transparente. Una composición detergente recién preparada se considera estable si menos de 10 %, alternativamente menos de 5 %, alternativamente menos de 1 % en peso de las partículas sedimentan en el fondo de la botella después 4 semanas de almacenamiento estático.

Las partículas y/o partículas adicionales adecuadas para su uso en la presente memoria se describen en la publicación de patente US-2005/0203213 de Pommiers y col., y WO 2005/010138 de Paye y col. en las págs. 9 - 10.

#### e. Resistencia de la partícula al estallido

Las partículas adecuadas para usar en los detergentes líquidos de la presente memoria deberían ser física y químicamente compatibles con los ingredientes de matriz detergente, pero pueden disgregarse durante el uso sin dejar residuos en los tejidos, cabello o partes del cuerpo, tales como las manos, y/o superficies duras tales como platos o las que se estén tratando. Así, dentro de la matriz líquida de las composiciones detergentes, las partículas tienen la capacidad de resistir una fuerza antes de estallar o romperse de 20 mN a 20.000 mN, de forma alternativa de 50 mN a 15.000 mN, de forma alternativa de 100 mN a 10.000 mN. Esta resistencia las hace adecuadas para la manipulación industrial, incluidos los procesos de fabricación de detergentes líquidos. También pueden soportar las operaciones de bombeo y mezclado sin prácticamente romperse, y también son estables durante el transporte. Al mismo tiempo, las partículas de la presente memoria se disgregan fácilmente durante el uso debido a su comportamiento osmótico en medios acuosos diluidos tales como soluciones de lavado agitadas.

#### f. Microcápsulas de perfume

En una realización, la composición detergente líquida comprende un perfume. El perfume se incorpora de forma típica en las presentes composiciones a un nivel de al menos 0,001 %, preferiblemente al menos 0,01 %, más preferiblemente al menos 0,1 %, y no superior a 10 %, preferiblemente no superior a 5 %, más preferiblemente no superior a 3 %, en peso.

En una realización, el perfume de la composición suavizante de tejidos de la presente invención comprende uno o más ingredientes de perfume duraderos que tienen un punto de ebullición de 250 °C o más y un ClogP de 3,0 o más, más preferiblemente a un nivel de al menos 25 % en peso del perfume. Los perfumes adecuados, ingredientes de perfume y vehículos de perfume se describen en el documento US-5.500.138; y el documento US-20020035053 A1.

En otra realización, el perfume comprende un microcápsula de perfume y/o una nanocápsula de perfume. Las microcápsulas y nanocápsulas de perfume adecuadas incluyen las descritas en las siguientes referencias: US-2003215417 A1; US-2003216488 A1; US-2003158344 A1; US-2003165692 A1; US-2004071742 A1; US-2004071746 A1; US-2004072719 A1; US-2004072720 A1; EP-1393706 A1; US-2003203829 A1; US-2003195133 A1; US-2004087477 A1; US-20040106536 A1; US-6645479; US-6200949; US-4882220; US-4917920; US-4514461; US-RE 32713; US-4234627.

En otra realización, la composición detergente líquida para lavado de ropa comprende agentes de control de olores tales como los descritos en US-5942217: "Uncomplexed cyclodextrin compositions for odor control", concedida el 24 de agosto de 1999. Otros agentes de control de olores adecuados incluyen los descritos en: US-5968404, US-5955093; US-6106738; US-5942217; y US-6033679.

#### 6. Agua

Las composiciones detergentes líquidas de la presente invención contendrán las cantidades de agua adecuadas para formar la matriz líquida estructurada de la misma. En una realización, el agua comprende de 30 % a 75 %, de forma alternativa de 35 % a 72 %, de forma alternativa de 40 % a 70 %, de forma alternativa superior a 50 % en peso de las composiciones detergentes líquidas de la presente memoria.

En una realización, la composición detergente líquida es una formulación concentrada que comprende incluso tan poco como de 1 % a 30 % de agua, de forma alternativa de 5 % a 15 %, de forma alternativa de 10 % a 14 %. Las formulaciones concentradas serían especialmente deseables para realizaciones en las que la presente composición está encapsulada en un artículo de dosis unitaria.

## 7. Ingredientes adyuvantes

## a. Disolventes orgánicos

5 Las presentes composiciones pueden comprender, de forma opcional, un disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen éteres y diéteres C<sub>4-14</sub>, glicoles, glicoles alcoxilados, éteres de glicol C<sub>6-C16</sub>, alcoholes aromáticos alcoxilados, alcoholes aromáticos, alcoholes ramificados alifáticos alcoxilados, alcoholes C<sub>1-C5</sub> lineales alcoxilados, alcoholes C<sub>1-C5</sub> lineales, aminas, hidrocarburos alquilo y cicloalquilo C<sub>8-C14</sub> y halohidrocarburos, y mezclas de los mismos. En una realización, la composición detergente líquida comprende de 0,0 % hasta menos de 10 50 % de un disolvente. Cuando está presente, la composición detergente líquida contendrá de 0,01 % a 20 %, de forma alternativa de 0,5 % a 15 %, de forma alternativa de 1 % a 10 % en peso de la composición detergente líquida de dicho disolvente orgánico. Dichos disolventes orgánicos se pueden utilizar junto con agua, o se pueden utilizar sin agua.

## b. Policarboxilato

15 La presente composición puede comprender un polímero, un copolímero de policarboxilato que comprende un monómero de ácido carboxílico. Se puede preparar un polímero de ácido carboxílico soluble en agua mediante polimerización de un monómero de ácido carboxílico o copolimerizando dos monómeros, tal como un monómero hidrófilo insaturado y un monómero hidrófilo oxialquilado. Entre los ejemplos de monómeros hidrófilos insaturados se incluyen ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido metacrílico, ésteres de metacrilato y ésteres de metacrilato sustituidos, acetato de vinilo, alcohol vinílico, éter metilvinílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido 20 vinilacético y vinilsulfonato. El monómero hidrófilo puede copolimerizarse adicionalmente con monómeros oxialquilados tales como etileno u óxido de propileno. La preparación de los monómeros oxialquilados se describe en las patentes US-5.162.475 y US-4.622.378. El monómero oxialquilado hidrófilo tiene una solubilidad de 500 gramos/litro, más preferiblemente 700 gramos/litro en agua. El monómero hidrófilo insaturado puede además estar injertado con 25 materiales hidrófobos, tales como bloques de polialquilenglicol. Véanse, por ejemplo, los materiales descritos en las patentes US-5.536.440, US-5.147.576, US-5.073.285, US-5.534.183, US-5.574.004 y WO 03/054044.

## d. Iones de magnesio

30 La presencia opcional de iones de magnesio puede utilizarse en la composición detergente cuando las composiciones detergentes líquidas se utilizan en agua ablandada que contiene algunos iones divalentes. Cuando se utilizan, los iones de magnesio se añaden como una sal hidróxido, cloruro, acetato, sulfato, formiato, óxido o nitrato a las composiciones detergentes líquidas de la presente invención. Cuando se incluyen, los iones 35 de magnesio están presentes a un nivel activo de 0,01 % a 1,5 %, de forma alternativa de 0,015 % a 1 %, de forma alternativa de 0,025 % a 0,5 %, en peso de la composición detergente líquida.

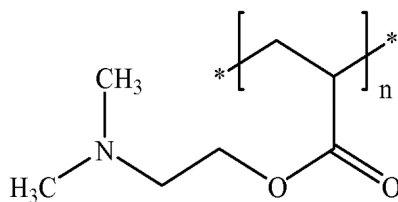
## d. Hidrotropo

40 Las composiciones detergentes líquidas comprenden opcionalmente un hidrotropo en una cantidad eficaz, es decir, de 0 % a 15 % o de 1 % a 10 %, o de 3 % a 6 %, de forma que las composiciones detergentes líquidas sean compatibles con agua. Los hidrótropos adecuados para su uso en la presente invención incluyen hidrótropos de tipo aniónico, particularmente de sodio, potasio y xilen sulfonato de amonio, sodio, potasio y toluen sulfonato de amonio, sodio 45 potasio y cumen sulfonato de amonio, y mezclas de los mismos, según se describe en la patente US-3.915.903.

## e. Estabilizante de las jabonaduras polimérico

50 Las composiciones detergentes líquidas de la presente invención pueden contener opcionalmente un estabilizante de las jabonaduras polimérico en un nivel de 0,01 % a 15 %. Estos estabilizantes de las jabonaduras poliméricas proporcionan mayor volumen y duración de las jabonaduras de las composiciones detergentes líquidas. Estos estabilizantes de las jabonaduras poliméricas pueden seleccionarse de homopolímeros de (N,N-dialquilamino) alquilésteres y ésteres de (N,N-dialquilamino) alquil acrilato. El peso molecular promedio en peso del reforzador de formación de las jabonaduras polimérico, determinado mediante cromatografía de filtración en gel convencional, es de 1000 a 2.000.000, de forma alternativa de 5000 a 1.000.000, de forma alternativa de 10.000 a 750.000, de forma alternativa de 20.000 a 500.000, de forma alternativa de 35.000 a 200.000. El estabilizante de 55 las jabonaduras polimérico puede estar presente opcionalmente en forma de una sal tanto orgánica como inorgánica, por ejemplo, una sal de citrato, sulfato o nitrato del éster de (N,N-dimetilamino)alquilacrilato.

60 Un estabilizante de las jabonaduras polimérico adecuado es los ésteres de (N,N-dimetilamino)alquilacrilato, especialmente el éster de acrilato representado por la siguiente fórmula:



Cuando está presente en las composiciones detergentes líquidas, el reforzador de formación de las jabonaduras polimérico puede estar presente en la composición detergente líquida de 0,01 % a 15 %, de forma alternativa de 0,05 % a 10 %, de forma alternativa de 0,1 % a 5 %, en peso de la composición detergente líquida.

#### f. Ácido carboxílico

Las composiciones detergentes líquidas según la presente invención pueden comprender un ácido carboxílico lineal o cíclico o una sal de los mismos para mejorar el tacto de aclarado de la composición detergente líquida. La presencia de tensioactivos aniónicos, especialmente cuando están presentes en cantidades mayores en el intervalo de 15-35 % en peso de la composición detergente líquida, hace que la composición detergente líquida transmita un tacto resbaladizo a las manos. Esta sensación de untuosidad se reduce cuando se utiliza el ácido carboxílico según se define en la presente memoria, es decir el tacto de aclarado se vuelve rugoso.

Los ácidos carboxílicos útiles en la presente memoria incluyen ácido salicílico, ácido maleico, ácido acetilsalicílico, ácido 3 metil salicílico, ácido 4 hidroxil isoftálico, ácido dihidroxifumárico, ácido 1,2, 4 benceno tricarbónico, ácido pentanoico y sales de los mismos y mezclas de los mismos. Si el ácido carboxílico existe en forma de sal, el catión de la sal se selecciona de metal alcalino, metal alcalinotérreo, monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina y mezclas de los mismos.

En una realización, el ácido carboxílico o su sal, cuando está presente, lo está a un nivel de 0,1 % a 5 %, de forma alternativa 0,2 % a 1 % y de forma alternativa de 0,25 % a 0,5 %.

#### g. pH de la composición

En una realización, la composición detergente líquida tiene un pH de 4 a 14, de forma alternativa de 6 a 13, de forma alternativa de 6 a 10, de forma alternativa un pH básico superior a 7. Se ha descubierto algo importante: que la red de celulosa bacteriana es capaz de proporcionar los beneficios estructurantes deseados a un pH superior a 7, o 10.

#### h. Componentes adyuvantes adicionales

Las composiciones detergentes líquidas de la presente memoria también pueden comprender diferentes componentes adyuvantes. En una de estas realizaciones, las composiciones de detergente líquido comprenden de 0,1 % a 30 %, de forma alternativa de 0,5 % a 20 %, de forma alternativa de 1 % a 10 %, de uno o más de dichos componentes adyuvantes adicionales, de forma alternativa la matriz líquida comprende de 0,1 % a 50 % en peso de dicha composición detergente líquida de uno o más componentes adyuvantes.

El componente adyuvante adicional puede comprender una o más enzimas deterativas que proporcionan ventajas de capacidad limpiadora y/o cuidado de tejidos. Los ejemplos de enzimas adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, hemicelulasas, peroxidasas, proteasas, celulasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, esterases, cutinasas, pectinasas, queratinasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululaninas, tanasas, mananasas, pentosanasas, malanasas,  $\beta$ -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa, y amilasas conocidas, o combinaciones de las mismas. Una combinación de enzimas preferida comprende una combinación de enzimas deterativas convencionales como proteasa, lipasa, cutinasa y/o celulasa junto con amilasa. Las enzimas deterativas se describen con mayor detalle en la patente US- 6.579.839.

Cuando se utilizan, las enzimas se incorporarán normalmente a las composiciones detergentes líquidas para lavado de ropa de la presente memoria en niveles suficientes para proporcionar hasta 10 mg en peso, de forma más habitual de 0,01 mg a 5 mg, de enzima activa por gramo de la composición. Dicho de otra forma, las composiciones detergentes líquidas acuosas en la presente memoria de forma típica pueden comprender de 0,001 % a 5 %, de forma alternativa de 0,01 % a 1 % en peso, de una preparación de enzima comercial. Las enzimas de proteasa, por ejemplo, están por lo general presentes en tales preparaciones comerciales a unos niveles suficientes como para proporcionar de 0,005 a 0,1 unidades Anson (AU) de actividad por gramo de composición detergente. Notablemente, se cree que el presente agente estructurante externo proporciona suficiente capacidad estructurante, incluidas las capacidades de suspensión de perlas y reducción de la viscosidad por cizallamiento, en presencia de enzimas deterativas durante períodos de tiempo prolongados, tales como durante 6 meses o más.

Componentes adyuvantes adicionales son abrillantadores ópticos a niveles de 0,01 % a 1 %, inhibidores de transferencia de colorantes a niveles de 0,0001 % a 10 %, supresores de las jabonaduras a niveles de 0,001 % a 2 %, polímeros de liberación de suciedad a niveles de 0,01 % a 10 %, polímeros de silicona de 0,01 % a 50 %, perfumes, tintes, opacificantes, quelantes, agentes espesantes y agente tamponador del pH. Otra discusión sobre los ingredientes opcionales aceptables adecuados para utilizar en una composición detergente líquida de acción suave se puede encontrar en la publicación de patente US- 2005/0203213 A1 de Pommiers y *col.* en ¶¶ 128 – 164.

En una realización, cuando la composición detergente líquida es un detergente líquido para lavado de ropa, uno o más de los componentes adyuvantes descritos se incluyen en la formulación. Los componentes adjuntos adecuados para un detergente líquido para lavado de ropa incluyen: enzimas deterativas, abrillantadores ópticos, agentes inhibidores de transferencia de colorantes, supresores de las jabonaduras, polímero para la liberación de la suciedad deterativos, otros agentes beneficiosos para el cuidado de los tejidos, estabilizantes, tensioactivos deterativos auxiliares, aditivo reforzante de la detergencia deterativo, perfumes, agentes colorantes, enzimas, blanqueadores, agentes de control de mal olor, antimicrobianos, agentes antiestática, agentes suavizantes de telas, polímeros para la limpieza de grasa que incluyen polímeros de injerto, y combinaciones de los mismos. Todos estos materiales son del tipo habitualmente utilizado en productos detergentes para lavado de ropa. Sin embargo, pueden suministrarse a las soluciones acuosas de lavados, y/o a los tejidos que se están lavando en la misma, especialmente de forma eficaz mediante las composiciones de la presente invención. Ejemplos no limitativos de adyuvantes para lavado de ropa adecuados se proporcionan en la patente US-7.169.741 de Barry y *col.* de la col. 5, línea 49 a la col. 8, línea 15 y de la col. 19, línea 8 - col. 20, línea 10, publicación de patente US- 2007/0281879A1 de Sharma y *col.*

## 8. Proceso de fabricación

En una realización, la invención proporciona un proceso para fabricar una composición detergente líquida que comprende las etapas de: proporcionar (a) una alimentación que comprende de 0,005 % a 1,0 %, preferiblemente menos de 0,125 %, preferiblemente menos de 0,05 %, aún más preferiblemente de 0,006 % a 0,2 % en peso de una composición detergente líquida de un sistema estructurante externo que comprende una red de celulosa bacteriana con agua; (b) activar dicho alimento en una cámara de mezclado hasta una densidad de energía mayor de  $1,0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  para formar una red de celulosa bacteriana; y (c) proporcionar un sistema tensioactivo a un nivel de 0,01 % a 70 %, preferiblemente de 1 % a 50 %, preferiblemente de 3 % a 20 %, en peso de dicha composición detergente líquida de un tensioactivo aniónico; comprendiendo dicho sistema tensioactivo: de 5 % a 60 % en peso de dicha composición detergente líquida de un tensioactivo aniónico; de 0,1 % a 25 % en peso de dicha composición detergente líquida de un óxido de amina; y que además comprende un tensioactivo no iónico; un tensioactivo catiónico; un tensioactivo anfótero; un tensioactivo de ion híbrido; o mezclas de los mismos, en donde dicha etapa de proporcionar un sistema tensioactivo bien se realiza junto con la etapa (a) o después de la etapa (b), en donde la etapa de proporcionar dicho sistema tensioactivo con dicha red de celulosa bacteriana forma una matriz líquida que tiene una tensión de fluencia de 0,003 a 5,0 a 25 °C. En una realización, el proceso además comprende: añadir las partículas suspendidas a la matriz líquida.

Como se describe en la presente invención, la etapa de activar dicha celulosa bacteriana se realiza en condiciones de procesamiento con cizallamiento elevado e intenso tal como con un homogeneizador ultrasónico como el SONOLATOR® de Sonic Corp. Se ha descubierto algo importante: que cuando la celulosa bacteriana se activa en una etapa de procesamiento suficientemente intensa, la red de celulosa bacteriana lograda proporciona una tensión de fluencia mejorada sin tener que añadir niveles adicionales de celulosa bacteriana. Se cree que las condiciones de procesamiento con cizallamiento elevado e intenso tales como el procesamiento ultrasónico que pueden crear cavitación hidrodinámica (es decir, mediante un SONOLATOR®) permite que las fibras cristalinas de la celulosa bacteriana generen una dispersión más homogénea de las fibras cristalinas. Se cree que la ventaja de usar condiciones de procesamiento con cizallamiento elevado e intenso en comparación con los procesos de menor energía se muestra a partir de la correlación entre la densidad de energía del proceso y la tensión de fluencia resultante. Se cree que cuando las fibras se dispersan más completamente durante la activación, mayor será el volumen eficaz ocupado por la red de celulosa bacteriana y el grado de interconectividad dentro de la red de celulosa bacteriana. Dicha diferencia de dispersión se puede observar con el microscopio óptico ya que se pueden observar haces de fibras que tienen longitudes promedio de 1 micrómetro a 20 micrómetros en muestras procesadas convencionalmente que tienen una longitud promedio inferior a 2 micrómetros, de forma alternativa inferior a 1,5 micrómetros.

### a. Densidad de energía

La densidad de energía se genera al ejercer una densidad de potencia en una alimentación dentro de la cámara de mezclado durante un tiempo de residencia. En una realización, el proceso de fabricar la composición detergente líquida comprende: someter la celulosa bacteriana y un disolvente, p. ej. agua, a una densidad de energía mayor de  $1,0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ , de forma alternativa superior a  $2,0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ . En una realización, la composición detergente líquida comprende someter dicha celulosa bacteriana y agua a una densidad de energía de  $2,0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  a  $5,0 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ , de forma alternativa de  $5,0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$  a  $2,0 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ , o de  $8,0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$  a  $1,0 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ .

En un ejemplo, una composición detergente líquida se forma utilizando un mezclador estático, tal como un Koch/Sulzer modelo SMX de Sulzer Corporations a una densidad de energía de  $1,6 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  a  $4,8 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ . En otro ejemplo, una composición detergente líquida se forma utilizando un mezclador de alta cizalla, tal como un mezclador IKA a una

densidad de energía de  $1,0 \text{ J/m}^3$  a  $2,0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ . En otro ejemplo más, una composición detergente líquida se forma utilizando un homogeneizador ultrasónico, tal como el SONOLATOR®, a una densidad de energía de  $7,0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$  a  $4,0 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ . El procesamiento de un solo paso y en múltiples pasos también está dentro del alcance de la invención. De forma adicional, la etapa de activación puede realizarse con cualquiera de las técnicas de procesamiento anteriores como una premezcla de la celulosa bacteriana y disolvente antes de ponerse en contacto y mezclado posterior con otros ingredientes tales como el sistema tensioactivo o en presencia de uno o más ingredientes adicionales.

La densidad de energía puede representarse mediante la ecuación:  $E=W \cdot \Delta T$ , donde E representa la densidad de energía, W representa la densidad de potencia, y  $\Delta T$  representa el tiempo de residencia. Como se define en la presente memoria, el tiempo de residencia significa la cantidad de tiempo promedio que una vesícula permanece dentro de la cámara de mezclado. El tiempo de residencia se determina al calcular el tamaño de la cavidad dividido por el caudal de salida de composición líquida de la cámara de mezclado.

#### b. Densidad de potencia y tiempo de residencia

Las composiciones detergentes líquidas de la presente invención requieren una densidad de potencia relativamente mayor que el mezclado de alta cizalladura convencional. Como se utiliza en la presente memoria, la densidad de potencia puede determinarse mediante la ecuación:  $W = \Delta P / \Delta T$ , donde W es la densidad de potencia,  $\Delta P$  es la presión aplicada dentro de la cámara de mezclado, y  $\Delta T$  es el tiempo de residencia.

En una realización, la densidad de energía se genera a partir de una densidad de potencia de  $0,5 \times 10^6 \text{ W/m}^3$  a  $100.000 \times 10^6 \text{ W/m}^3$  (de  $0,5 \text{ W/ml}$  a  $100.000 \text{ W/ml}$ ), de forma alternativa de  $50 \times 10^6 \text{ W/m}^3$  a  $30.000 \times 10^6 \text{ W/m}^3$  (de  $50 \text{ W/ml}$  a  $30.000 \text{ W/ml}$ ). Se observa que la densidad de potencia mínima necesaria para conseguir la composición detergente líquida de la presente invención es  $0,5 \times 10^6 \text{ W/m}^3$  ( $0,5 \text{ W/ml}$ ) a  $20 \text{ kHz}$ .

Cuando la densidad de potencia es  $0,5 \times 10^6 \text{ W/m}^3$  ( $0,5 \text{ W/ml}$ ), el tiempo de residencia es 15 minutos; de forma alternativa, cuando la densidad de potencia es  $100.000 \times 10^6 \text{ W/m}^3$  ( $100.000 \text{ W/ml}$ ), el tiempo de residencia es 5 milisegundos. En una realización, el tiempo de residencia es de 1 milisegundo (ms) a 1 segundo, de forma alternativa de 1 ms a 100 ms, de forma alternativa de 5 ms a 50 ms. Además, cuando el tiempo de residencia es inferior a 1 minuto, la densidad de potencia debe ser superior a  $10 \times 10^6 \text{ W/m}^3$  ( $10 \text{ W/ml}$ ). Cuando el tiempo de residencia es inferior a 1 segundo, la densidad de potencia debe ser superior a  $500 \times 10^6 \text{ W/m}^3$  (mayor de  $500 \text{ W/ml}$ ); de forma alternativa. Cuando el tiempo de residencia es inferior a 10 ms, la densidad de potencia debe ser superior a  $50.000 \times 10^6 \text{ W/m}^3$  (superior a  $50.000 \text{ W/ml}$ ).

Después de que la alimentación se somete a la energía necesaria, la composición detergente líquida se descarga a un caudal de  $1 \text{ kg/min}$  a  $1000 \text{ kg/min}$  y, de forma alternativa de  $10 \text{ kg/min}$  a aproximadamente  $500 \text{ kg/min}$ . El caudal puede representarse por medio de la siguiente ecuación  $Q = 30 A \sqrt{\Delta P}$ , donde Q = caudal, A = tamaño del orificio, y  $\Delta P$  = presión dentro de la cámara de mezclado. Según se define en la presente memoria, el tamaño del orificio es el área de sección transversal del orificio. En una realización, el tamaño del orificio es de  $32,25 \text{ cm}^2$  a  $0,65 \text{ cm}^2$  (de  $0,0005 \text{ pulgadas}^2$  a  $0,1 \text{ pulgadas}^2$ ).

#### c. Sistemas de alimentación

La composición detergente líquida de la presente invención puede fabricarse con una variedad de sistemas de alimentación. Por ejemplo, en un sistema de alimentación única, los componentes de la composición detergente líquida que comprenden dicha celulosa bacteriana, dicho sistema tensioactivo, dicho disolvente tal como agua y otros ingredientes opcionales se alimentan a una cámara de mezclado como una única alimentación; donde la etapa de activar dicha celulosa bacteriana para formar una red de celulosa bacteriana se realiza en el mismo paso que el mezclado del resto de componentes. En otra realización, el proceso comprende un sistema de alimentación doble que comprende una primera alimentación que comprende la celulosa bacteriana y disolvente, y una segunda alimentación comprende un sistema tensioactivo y cualquier otro componente. Las alimentaciones se introducen simultáneamente en la cámara de mezclado.

En una realización, una o más alimentaciones se premezclan antes de entrar en la cámara de mezclado. En otra realización, una o más de las alimentaciones no se premezclan antes de entrar en la cámara de mezclado. En una realización, cuando se usa un sistema de alimentación doble, la primera alimentación que comprende la celulosa bacteriana y disolvente se activan o se activan al menos parcialmente con el premezclado antes de la introducción en la cámara de mezclado. En una realización, la premezcla se somete a condiciones de procesamiento ultrasónico intenso.

En una realización, se usa una etapa de premezclado para activar al menos parcialmente la celulosa bacteriana en presencia de solución acuosa para formar una primera alimentación. Puede proporcionarse una segunda alimentación que comprende los otros componentes deseados, tales como tensioactivos, perfumes, partículas, e ingredientes auxiliares. El proceso comprende: Etapa 1: activar la celulosa bacteriana (opcionalmente en forma de polvo) con agua o una solución acuosa, por medio de cualquier sistema convencional y bien conocido discontinuo o continuo y para formar una premezcla de celulosa bacteriana. Etapa 2: La premezcla de celulosa bacteriana y una segunda alimentación se mezclan entre sí y se someten a las condiciones de procesamiento intenso de alta cizalla definidas anteriormente. Etapa 3: El producto obtenido en la etapa 2 se añade a la composición detergente líquida en un mezclador convencional.

Debe entenderse que determinadas partículas adecuadas para usar en las composiciones de la presente invención pueden ser tanto sensibles como intolerantes al cizallamiento (lo que significa que pueden sufrir daños estructurales indeseables si se someten a las condiciones de procesamiento de alto cizallamiento intenso - es decir, microcápsulas). En estos casos, podría ser deseable añadir estas partículas intolerantes al cizallamiento después de la etapa de activar la celulosa bacteriana. Además, pueden existir partículas que sean abrasivas para la cámara de mezclado y/o la cuchilla vibratoria del homogeneizador ultrasónico. Estas partículas abrasivas también se pueden añadir ventajosamente posteriormente en el proceso de fabricación. Otras partículas que pueden dañarse por el procesamiento con cizallamiento elevado e intenso, y/o ser abrasivas para el aparato de mezclado se pueden añadir a las corrientes de alimentación según sea necesario.

## 9. Turbidez

En una realización, la composición detergente líquida comprende una turbidez inferior a 320 UTN, de forma alternativa inferior a 250 UTN, de forma alternativa inferior a 200 UTN, de forma alternativa inferior a 150 UTN, de forma alternativa inferior a 100 UTN, medido según el método de ensayo de turbidez descrito en la presente memoria. Las composiciones con una turbidez inferior a 150, de forma alternativa inferior a 100 son "transparentes" mientras que las que tienen una turbidez inferior a 320, de forma alternativa inferior a 250 son "traslúcidas". En otra realización, la composición detergente líquida es perlescente. De forma alternativa, la matriz líquida tiene una turbidez de 20 a 320 unidades de turbidez nefelométrica.

En la presente memoria, la turbidez se determina utilizando un turbidímetro portátil Hach modelo 2100P ("Turbidímetro"), de Hach Company, Loveland, CO. StablCal es una marca registrada de Hach Company.

Método de turbidez con turbidímetro: El turbidímetro mide la turbidez de 0,01 UTN a 1000 UTN. El turbidímetro funciona según el principio nefelométrico de medición de turbidez. El sistema óptico del turbidímetro incluye una bombilla de filamento de tungsteno, un detector a 90° para monitorizar la luz dispersada y un detector de luz transmitida. El microprocesador del turbidímetro calcula la relación de señales del detector a 90° y los detectores de luz transmitida. Esta técnica de relación corrige las interferencias derivadas de los materiales coloreados o absorbentes de luz, y compensa las fluctuaciones en la intensidad de la bombilla.

La calibración se realiza mediante patrones secundarios StablCal x® proporcionados con el turbidímetro. La muestra no diluida está contenida en la celda de muestra, la pared exterior de la celda se mantiene limpia de agua y huellas dactilares. Una película fina de aceite de silicona se aplica a la pared exterior de la celda de muestra para enmascarar imperfecciones poco importantes y arañazos en la pared de la celda de muestra, lo que puede contribuir a la turbidez o dispersión de luz. Se toma una medición y se muestra el resultado en unidades UTN. Todas las muestras se equilibran y miden a 25 °C. Las muestras se miden en las 24 h posteriores a su fabricación.

Las composiciones detergentes líquidas de la presente invención pueden ser acondicionadas en cualquier envasado adecuado para suministrar la composición detergente líquida para usar. En una realización, el envase es un envase transparente fabricado con vidrio o plástico.

En otra realización, las composiciones de detergente líquido se envasan en una bolsa de dosis unitaria, en donde la bolsa está fabricada de un material pelicular hidrosoluble, tal como un poli(alcohol vinílico). En una realización, la bolsa de dosis unitaria comprende una bolsa uni o multicompartimentada donde la presente composición de detergente líquido puede usarse junto con cualquier otra composición de detergente en polvo líquido convencional. Los ejemplos de bolsas y materiales peliculares hidrosolubles adecuados se proporcionan en las patentes US-6.881.713 de Somerville-Roberts y *col.*, US-6.815.410 de Boutique y *col.*, y US-7.125.828 de Catlin y *col.*

## 10. Medición del grado de conectividad en la red de celulosa bacteriana como resultado de las condiciones de procesamiento

### Etapas A: Preparación de muestras

Una gota de muestra (aproximadamente 5 µl) se coloca sobre un portaobjetos de vidrio convencional y se dispersa como película fina al taparla con un cubreobjetos de 22 mm x 22 mm de vidrio convencional. Los bordes del cubreobjetos de vidrio se precintan después con cera. Se fabrican al menos dos preparaciones de portaobjetos de cada muestra.

Los portaobjetos preparados se observan con un microscopio óptico compuesto (los inventores utilizaron un microscopio Zeiss AxioVert200), equipado con un sistema condensador CytoViva de campo oscuro (CytoViva Inc, Alburn, AL, EE. UU.), y un objetivo de inmersión en aceite de 63x que tiene un diafragma digital de reducción de la abertura, así objetivos de 40x y 10x en seco.

Para la cuantificación de nodos, se capturan treinta imágenes representativas de cada preparación de muestra, a cada una de las dos ampliaciones (400x y 630x) con una cámara CCD digital, (los inventores utilizaron una Zeiss AxioCam MRm monocroma de 12 bit versión 3, con áreas de 2x2, calibrada para escala de longitud (píxeles por micrómetro) (los inventores utilizaron un programa informático Zeiss AxioVision). También se capturaron diez imágenes a baja ampliación

(100x) de cada muestra, usando un condensador de campo oscuro tradicional o anillos de fase desacoplados, y tiempos de exposición largos de la cámara, para valorar la homogeneidad global de la red de fibras.

#### Etapa B: Análisis de imágenes

El número de nodos (intersecciones de las fibras) por imagen se determina usando el programa informático para análisis de imágenes gratuito, Image J (National Institutes of Health, Bethesda, MD).

Las imágenes se procesan en primer lugar por aplicación de algoritmos para suavizado, sustracción de fondo y mejora del contraste. A continuación se determina el umbral de las imágenes (de tal manera que todas las fibras se muestran en una imagen binarizada, siendo el fondo el medio líquido). Los expertos en la técnica entenderán que las diferentes muestras requerirán valores de umbral diferentes dependiendo de la formulación de la que se ha obtenido la imagen, así como del equipo de obtención de imágenes utilizado. La configuración del umbral se describe en detalle en The Image Processing Handbook, 4<sup>a</sup> Edición, 2002, de John C. Russ, publicado por CRC Press LLC, Boca Ratón, Florida, ISBN 0-8493-1142-X. Los expertos en la técnica entenderán que el intervalo umbral debe ajustarse para maximizar la selección de los píxeles de las fibras y minimizar la selección del ruido de fondo. Posteriormente se procesan las imágenes del umbral con el algoritmo de esqueletización.

#### Etapas de procesamiento del análisis de imágenes (Image J)

1. Abrir imagen
2. Proceso → Alisar
3. Proceso → Restar el Fondo (paraboloide deslizante; 10 píxeles)
4. Proceso → Mejorar el contraste (Normalizar, 0,5 % píxeles)
5. Imagen → Ajustar → Umbral
6. Imagen → Tablas de búsqueda → Invertir LUT
7. Editar → Invertir
8. Proceso → Binario → Esqueletizar

#### Etapa C: Cálculo del número de puntos de nodos:

Los datos numéricos en el número de puntos de nodos en cada imagen esqueletizada se extraen mediante la macro/módulo de Image J que se proporciona a continuación como Programa A (en Java) y exportan a una hoja de cálculo para análisis estadísticos.

#### Programa A:

```
import ij.*;
import ij.process.*;
import ij.gui.*;
import java.awt.*;
import ij.plugin.filter.*;
import java.util.*;
import java.math.*;
import ij.text.*;

/**
 * Solo se aplica a imágenes completas, esperando una silueta de color negro sobre fondo blanco
 * @autor Bob Reeder
 */
public class Node_Count implements PlugInFilter {
    ImagePlus imp;

    private boolean remove_isolated_pixels = true;

    private ArrayList<Point> isolatedPixels = new ArrayList<Point> (1000);
    private ArrayList<Point> endpointPixels = new ArrayList<Point> (1000);
    private ArrayList<Point> nodePixels = new ArrayList<Point> (1000);
    private ImageProcessor imageCopy;
```

```

private ImageProcessor imagePadded;

    public int setup(String arg, ImagePlus imp) {
        this.imp = imp;
        return DOES_ALL;
    }

    public void run(ImageProcessor ip) {
        TextWindow output = new TextWindow( "Output Window", "", 200, 50 );

        imageCopy = ip.createProcessor( ip.getWidth(), ip.getHeight() );
        imageCopy = ip.duplicate();
        imagePadded = ip.createProcessor( ip.getWidth()+2, ip.getHeight()+2 );

        imageCopy.invert();
        imageCopy = binarizeImage( imageCopy );
        imagePadded = padImage( imageCopy, 0 );
        imagePadded = classifyPixels( imagePadded, isolatedPixels, endpointPixels, nodePixels );
        imagePadded = fixNodes( imagePadded, 4, nodePixels );
        ImagePlus imp2= new ImagePlus( "Fixed Nodes", imagePadded);
        imp2.setDisplayRange( 0.0, 5.0 );
        imp2.show();

        output.append( "Total Number of Nodes: " + nodePixels.size() + "\n" );
        output.append( "Total Number of Endpoints: " + endpointPixels.size() + "\n" );
    }
    /** Convierte la imagen en un archivo binario auténtico
     * es decir, 0 sigue siendo 0, el resto de valores se convierten en 1
     * (Escrito: 11/21/08)
     * @param ImageProcessor imageProc -- ImageProcessor para binarizar
     * @return Object contiene la imagen binarizada
     */
    private ImageProcessor binarizeImage( ImageProcessor imageProc ) {
        ImageProcessor tmpImageProc;
        tmpImageProc = imageProc.createProcessor(imageProc.getWidth(), imageProc.getHeight() );

        for( int i=0; i<imageProc.getWidth(); i++ ) {
            for( int j=0; j<imageProc.getHeight(); j++ ) {
                tmpImageProc.putPixel( i, j, (imageProc.getPixel(i,j) == 0) ? 0 : 1 );
            }
        }
        return( tmpImageProc );
    }
    /** Amplía la imagen en 2 píxeles en cada dirección y rellena el borde con padValue
     * (Escrito: 21/11/08)
     * @param ImageProcessor imageProc: ImageProcessor a cuadrícula
     * @param int padValue -- valor a colocar en el límite
     * @return Object contiene la imagen cuadrículada
     */
    private ImageProcessor padImage( ImageProcessor imageProc, int padValue ) {
        int imageWidth = imageProc.getWidth() + 2;
        int imageHeight = imageProc.getHeight() + 2;

        ImageProcessor tmpImageProc;
        tmpImageProc = imageProc.createProcessor( imageWidth, imageHeight );

        for( int i=0; i< imageWidth; i++ ) {
            for( int j=0; j< imageHeight; j++ ) {
                if( (0 == i) || ((imageWidth-1) == i) || (0 == j) || ((imageHeight - 1) == j))
                    tmpImageProc.putPixel( i, j, padValue);
                else
                    tmpImageProc.putPixel( i, j, imageProc.getPixel( i-1, j-1 ));
            }
        }
        return( tmpImageProc );
    }
}

```

```

/**Clasifica los píxeles según el nivel de conexión
 * (Escrito 21/11/08)
 * @param imageProc -- procesador de imagen para trabajar sobre la misma
 * @param isolatedPixelsCoords -- matriz para almacenar 0 coordenadas de píxeles conectados
5  * @param endpointPixelCoords -- matriz para almacenar 1 coordenadas de píxeles conectados
 * @param nodePixelCoords -- matriz para almacenar 3 o más coordenadas de píxeles conectados
 * @return Object que contiene el mapa de clasificación
 */
private ImageProcessor classifyPixels( ImageProcessor imageProc,
10      ArrayList<Point> isolatedPixelsCoords,
      ArrayList<Point> endpointPixelCoords,
      ArrayList<Point> nodePixelCoords ) {
    int connectionValue = 0;
    int connectionValue2 = 0;
15    isolatedPixelsCoords.clear();
    endpointPixelCoords.clear();
    nodePixelCoords.clear();

    ImageProcessor tmpImageProc;
20    tmpImageProc = imageProc.createProcessor( imageProc.getWidth(), imageProc.getHeight() );

    for(int i=1; i < imageProc.getWidth()-1; i++){
        for( int j=1; j < imageProc.getHeight()-1; j++){
            if( 0 == imageProc.getPixel( i, j))
25                {
                    tmpImageProc.putPixel(i, j, 0);
                }
            else
            {
30                connectionValue = 0;
                connectionValue2 = 0;
                connectionValue = imageProc.getPixel(i-1, j-1) +
                    imageProc.getPixel(i, j-1) +
                    imageProc.getPixel(i+1, j-1) +
35                imageProc.getPixel(i-1, j) +
                    imageProc.getPixel(i+1, j) +
                    imageProc.getPixel(i-1, j+1) +
                    imageProc.getPixel(i, j+1) +
                    imageProc.getPixel(i+1, j+1);
40
                connectionValue2 = imageProc.getPixel(i-2, j-2) +
                    imageProc.getPixel(i-1, j-2) +
                    imageProc.getPixel(i, j-2) +
                    imageProc.getPixel(i+1, j-2) +
45                imageProc.getPixel(i+2, j-2) +
                    imageProc.getPixel(i+2, j-1) +
                    imageProc.getPixel(i+2, j) +
                    imageProc.getPixel(i+2, j+1) +
                    imageProc.getPixel(i+2, j+2) +
50                imageProc.getPixel(i+1, j+2) +
                    imageProc.getPixel(i, j+2) +
                    imageProc.getPixel(i-1, j+2) +
                    imageProc.getPixel(i-2, j+2) +
                    imageProc.getPixel(i-2, j+1) +
55                imageProc.getPixel(i-2, j) +
                    imageProc.getPixel(i-2, j-1);
                /* if( connectionValue2 < connectionValue && connectionValue > 2)
                    connectionValue--;
                */
60                switch( connectionValue)
                {
                    case 0: {
                        isolatedPixelsCoords.add(new Point( i, j));
                        tmpImageProc.putPixel( i, j, connectionValue);
65                        break;
                    }
                }
            }
        }
    }
}

```

```

    case 1: {
        if ( !((1 == i) || (1 == j) || ((tmplImageProc.getWidth()-2) == i) || ((tmplImageProc.getHeight()-2) == j)) ) {
            tmplImageProc.putPixel( i, j, connectionValue);
            endpointPixelCoords.add(new Point( i, j));
5           }
            break;
        }
        case 2: {
            tmplImageProc.putPixel( i, j, connectionValue);
10           break;
        }
        case 3: {
            nodePixelCoords.add(new Point( i, j));
            tmplImageProc.putPixel( i, j, connectionValue);
15           break;
        }
        case 4: {
            nodePixelCoords.add(new Point( i, j));
            tmplImageProc.putPixel( i, j, connectionValue);
20           break;
        }
        case 5: {
            nodePixelCoords.add(new Point( i, j));
            tmplImageProc.putPixel( i, j, connectionValue);
25           break;
        }
        case 6: {
            nodePixelCoords.add(new Point( i, j));
            tmplImageProc.putPixel( i, j, connectionValue);
30           break;
        }
        case 7: {
            nodePixelCoords.add(new Point( i, j));
            tmplImageProc.putPixel( i, j, connectionValue);
35           break;
        }
        case 8: {
            nodePixelCoords.add(new Point( i, j));
            tmplImageProc.putPixel( i, j, connectionValue);
40           break;
        }
        default: {
            break;
45         }
    } // end switch
    } // end else
    } // end for j
    } // end for i
    return( tmplImageProc );
50 }

/**
 * Reduce el número de 3 o más píxeles conectados en nodos a un único píxel
 * seleccionado al escoger el píxel más cercano al centro de masas del grupo de píxeles.
55 * (Escrito 22/11/08)
 * @param imageProc: ImageProcessor para actuar sobre
 * @param radius: radio de búsqueda para investigar los 3 píxeles adyacentes conectados
 * @param nodePixelCoords: matriz que contiene la lista de 3 o más píxeles conectados
 * @return modified ImageOricessor que muestra nuevas conexiones
60 * Nota: la matriz nodePixelCoordinates se actualiza para reflejar los nuevos nodos
 */
private ImageProcessor fixNodes( ImageProcessor imageProc, int radius, ArrayList<Point> nodePixelCoords ) {
    double dist;
    double minDist = 0;
65     double xSum = 0;
    double ySum = 0;

```

```

Point centerOfMassPixel = new Point(0,0);
int nNeighbors = 0;
Point coord1 = new Point( 0, 0 );
Point coord2 = new Point( 0, 0 );
5 ArrayList<Point> neighborList = new ArrayList<Point> (50);
ImageProcessor tmpImageProc;
tmpImageProc = imageProc.createProcessor( imageProc.getWidth(), imageProc.getHeight() );
tmpImageProc = imageProc.duplicate();

10 radius *= radius;

for( int i=0; i< nodePixelCoords.size(); i++ ) {
    nNeighbors=0;
    neighborList.clear();
15 coord1 = nodePixelCoords.get(i);
    neighborList.add(coord1);

    xSum = coord1.x;
    ySum = coord1.y;
20 tmpImageProc.putPixel( coord1.x, coord1.y, 2 );
    for( int j=i+1; j< nodePixelCoords.size(); j++ ) {
        coord2 = nodePixelCoords.get(j);
        /* dist = (int)Math.round(coord1.distance( coord2 )); */
        dist = (coord1.x - coord2.x) * (coord1.x - coord2.x) + (coord1.y - coord2.y) * (coord1.y - coord2.y);
25 if( dist < radius ) {
            nNeighbors++;
            xSum += coord2.x;
            ySum += coord2.y;
            neighborList.add(coord2);
30 tmpImageProc.putPixel( coord2.x, coord2.y, 2 );
            nodePixelCoords.remove(j);
            j-=1;
        }
    } // end for j
35 centerOfMassPixel.x = (int)Math.round(xSum/(nNeighbors+1));
    centerOfMassPixel.y = (int)Math.round(ySum/(nNeighbors+1));

    coord2 = neighborList.get(0); // assume first pixel is closest pixel
    /* minDist = coord2.distance( centerOfMassPixel ); */
40 minDist = (coord2.x - centerOfMassPixel.x) * (coord2.x - centerOfMassPixel.x) +
        (coord2.y - centerOfMassPixel.y) * (coord2.y - centerOfMassPixel.y);
    if( neighborList.size() > 1 ) {
        for( int k = 1; k < neighborList.size(); k++ ) {
            coord1 = neighborList.get(k);
45 /* dist = coord1.distance( centerOfMassPixel ); */
            dist = (coord1.x - centerOfMassPixel.x) * (coord1.x - centerOfMassPixel.x) +
                (coord1.y - centerOfMassPixel.y) * (coord1.y - centerOfMassPixel.y);
            if( dist < minDist )
                coord2 = coord1;
50        }
    }
    tmpImageProc.putPixel( coord2.x, coord2.y, 3 );
    nodePixelCoords.set( i, coord2); // Actualizar la matriz para reflejar los nuevos nodos
} // end for i
55 return( tmpImageProc );
}

} // end class

```

60 En una realización, el grado de conectividad de las fibras se cuantifica determinando el número promedio de nodos (intersecciones de las fibras) en 30 imágenes representativas con dos ampliaciones diferentes (400X y 630x). Se ha descubierto algo importante: que el recuento de nodos por imagen es significativamente inferior en las muestras fabricadas con el mezclado por cizallamiento elevado (HSM) preparadas utilizando un dispositivo de tipo rotor-estator que genera una densidad de energía de  $2 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$  que en las muestras procesadas en condiciones de procesamiento con cizallamiento elevado e intenso usando un sistema de alimentación en único paso con un SONOLATOR® a 34473 kPa (5000 Psi) que genera una densidad de energía de  $3,5 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3$ , indicando una menor conectividad de la

red de fibras. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el grado de conectividad cuantificado al determinar el número promedio de nodos también es coherente con una menor tensión de fluencia medida en la muestra de HSM (0,006 Pa) en comparación con la tensión de fluencia medida en la muestra procesada en condiciones de procesamiento con cizallamiento elevado e intenso usando un sistema de alimentación en único paso con un SONOLATOR® a 34473 kPa (5000 Psi). Un mayor grado de conectividad de las fibras da como resultado una mayor tensión de fluencia y, en consecuencia, mejores propiedades de suspensión en el producto final.

Se calcula un área de imagen convencional del promedio de nodos/ $\mu\text{m}^2$  para cada concentración de celulosa bacteriana (a continuación en la memoria, "índice SMNI") mediante la siguiente fórmula: (Promedio de nodos determinado para una imagen/tamaño de imagen en  $\mu\text{m}^2$ ) / (% en peso de celulosa bacteriana). Así, en una realización, la red de celulosa bacteriana de la presente invención comprende un índice SMNI de al menos 0,099, al menos 0,105, al menos 0,110, al menos 0,15, al menos 0,2. En otra realización, el índice SMNI puede ser de hasta 1.

La Fig. 3 proporciona un ejemplo de imagen esqueletizada de la muestra HSM que tiene 233 nodos/imagen observada bajo un aumento de 400x (447  $\mu\text{m}$  x 336  $\mu\text{m}$ ). La distancia **100** representa una distancia en línea recta entre el límite de la imagen y una parte de la red de fibras esqueletizada. La Fig. 4 proporciona un ejemplo de imagen esqueletizada de una muestra procesada en condiciones de procesamiento intenso que tiene 639 nodos/imagen observada bajo un aumento de 400x. La distancia **200** demuestra una distancia en línea recta entre dos partes de la red de fibras esqueletizada. La Fig. 5 proporciona otra imagen esqueletizada de la muestra de la Fig.3 que tiene 279 nodos/imagen observada bajo un aumento de 630x (284  $\mu\text{m}$  x 213  $\mu\text{m}$ ). La distancia **300** demuestra una distancia en línea recta entre dos partes de la red de fibras esqueletizada. La Fig. 6 proporciona otra imagen esqueletizada de la muestra de la Fig. 4 que tiene 367 nodos/imagen observada bajo un aumento de 630x. La distancia **400** demuestra una distancia en línea recta entre dos partes de la red de fibras esqueletizada. Las muestras mostradas en las Figs. 3 - 6 se fabricaron con celulosa bacteriana a 0,036 % en peso. Se cree que estas imágenes ilustrativas muestran cómo las condiciones de procesamiento afectan la conectividad de las fibras de celulosa bacteriana que mantienen las formulaciones constantes. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la mayor conectividad permite mejores ventajas reológicas que incluyen mayor tensión de fluencia y capacidad de suspensión de las perlas. Se proporcionan otras distancias **100**, **200**, **300** y **400** simplemente con fines ilustrativos de cómo se mide una distancia en línea recta entre dos puntos de la red de fibra bacteriana esqueletizada, cuando se observan bajo diversas ampliaciones.

#### Muestras:

Las muestras independientes preparadas según el Ejemplo 3, a continuación, excepto con 0,036 % en peso de celulosa bacteriana, 0,018 de goma xantano, y 0,006 de CMC se fabricaron mediante HSM y condiciones de procesamiento de cizallamiento elevado e intenso. Los cálculos de los nodos se proporcionan a continuación en las Tablas 1 y 2. A un aumento de 400x: 340 nodos promedio/imagen (447  $\mu\text{m}$  x 336  $\mu\text{m}$ =150.192  $\mu\text{m}^2$ ) por HSM (que tiene un índice SMNI de 0,0629). vs. 580 nodos promedio/imagen (447  $\mu\text{m}$  x 336  $\mu\text{m}$ ) en condiciones de procesamiento de cizallamiento elevado e intenso (que tiene un índice SMNI de 0,107). A un aumento de 630x: 214 nodos promedio/imagen (284  $\mu\text{m}$  x 213  $\mu\text{m}$ =60.492  $\mu\text{m}^2$ ) por HSM (que tiene un índice SMNI de 0,0983), vs. 343 nodos promedio/imagen (284  $\mu\text{m}$  x 213  $\mu\text{m}$ ) en condiciones de procesamiento de cizallamiento elevado e intenso (que tiene un índice SMNI de 0,158). En una realización, la red de celulosa bacteriana comprende un promedio de nodos de 350 nodos promedio/imagen (447  $\mu\text{m}$  x 336  $\mu\text{m}$ ), de forma alternativa más de 500 nodos promedio/imagen, de forma alternativa más de 580 nodos promedio/imagen, de forma alternativa más de 600 nodos promedio/imagen. En otra realización, la red de celulosa bacteriana comprende un promedio de nodos de 210 nodos promedio/imagen (284  $\mu\text{m}$  x 213  $\mu\text{m}$ ) de forma alternativa más de 300 nodos promedio/imagen, de forma alternativa más de 350 nodos promedio/imagen, de forma alternativa más de 400 nodos promedio/imagen.

La baja conectividad de las fibras en la muestra HSM también se refleja en un mayor coeficiente de variación (CV) del número de nodos. A un aumento de 400x: 39 % CV por HSM, vs. 18 % CV por sonicación. A un aumento de 630x: 59 % CV por HSM, vs. 22 % CV por sonicación. Los valores de CV calculados en la presente memoria se determinaron en función de la diferencia relativa en los nodos promedio observados para un área de imagen dada de muestra dada. Se cree que el CV entre las muestras preparadas mediante diferentes condiciones de procesamiento debería ser consistente para los diferentes % en peso de celulosa bacteriana. El CV como se usa en la presente memoria es la relación de la desviación estándar al promedio como porcentaje, (desviación estándar/promedio x 100), para un aumento dado y, por lo tanto, proporciona una medida relativa de variación entre la serie de datos. CV400 es la relación con un aumento de 400x. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que aunque el valor de nodos promedio/imagen puede verse alterado por la configuración del umbral. El CV, sin embargo, debería ser menos sensible a las variaciones en la configuración del umbral. En una realización, la red de celulosa bacteriana comprende un CV400 y/o el CV630 es de 10 % a 39 %, de forma alternativa de 15 % a 25 %, de forma alternativa 20 %.

La menor conectividad de las fibras en las muestras con cizalla elevada se puede observar fácilmente con las imágenes de campo oscuro a bajo aumento (400x). En estas imágenes, se pueden observar numerosos huecos/roturas grandes en la red de fibras para las muestras con cizallamiento elevado, mientras que las muestras de red de fibras que se activan en condiciones de procesamiento con un cizallamiento elevado e intenso parecen densas y homogéneas, sin roturas o vacíos en la red de fibras. En una realización, cuando se observa bajo obtención de imágenes de campo oscuro a 400x, la mayor distancia en línea recta entre dos puntos de la red

de fibra bacteriana esquelizada (o entre el límite de la imagen y un punto de la red) tiene menos de 250 micrómetros de longitud, de forma alternativa menos de 100 micrómetros, de forma alternativa menos de 50 micrómetros y de forma alternativa menos de 15 micrómetros, de forma alternativa menos de 5 micrómetros.

5 Tabla 1: Muestras preparadas y observadas con un aumento 400x

| Número de muestra          | HSM    |           | Procesamiento con cizallamiento elevado e intenso |           |
|----------------------------|--------|-----------|---------------------------------------------------|-----------|
|                            | Imagen | N.º nodos | Imagen                                            | N.º nodos |
| 1                          | 0043   | 338       | 0008                                              | 598       |
| 2                          | 0044   | 236       | 0012                                              | 542       |
| 3                          | 0045   | 284       | 0013                                              | 557       |
| 4                          | 0046   | 450       | 0014                                              | 633       |
| 5                          | 0047   | 332       | 0015                                              | 670       |
| 6                          | 0049   | 279       | 0016                                              | 498       |
| 7                          | 0050   | 267       | 0017                                              | 530       |
| 8                          | 0051   | 459       | 0018                                              | 578       |
| 9                          | 0052   | 208       | 0019                                              | 772       |
| 10                         | 0053   | 361       | 0020                                              | 572       |
| 11                         | 0054   | 265       | 0021                                              | 615       |
| 12                         | 0055   | 309       | 0022                                              | 717       |
| 13                         | 0056   | 275       | 0023                                              | 663       |
| 14                         | 0057   | 422       | 0024                                              | 739       |
| 15                         | 0058   | 204       | 0026                                              | 414       |
| 16                         | 0059   | 352       | 0027                                              | 689       |
| 17                         | 0060   | 277       | 0028                                              | 528       |
| 18                         | 0061   | 289       | 0029                                              | 618       |
| 19                         | 0062   | 493       | 0030                                              | 368       |
| 20                         | 0063   | 553       | 0031                                              | 563       |
| 21                         | 0064   | 606       | 0032                                              | 441       |
| 22                         | 0065   | 320       | 0033                                              | 436       |
| 23                         | 0066   | 132       | 0034                                              | 653       |
| 24                         | 0067   | 233       | 0035                                              | 437       |
| 25                         | 0068   | 301       | 0036                                              | 639       |
| 26                         | 0069   | 261       | 0038                                              | 692       |
| 27                         | 0070   | 382       | 0039                                              | 460       |
| 28                         | 0071   | 191       | 0040                                              | 572       |
| 29                         | 0072   | 765       | 0041                                              | 568       |
| 30                         | 0073   | 364       | 0042                                              | 642       |
| <b>Nodos promedio</b>      |        | 340       |                                                   | 580       |
| <b>Desviación estándar</b> |        | 134       |                                                   | 102       |
| <b>CV</b>                  |        | 39,26     |                                                   | 17,55     |

Tabla 2:

| Número de muestra | HSM    |           | Procesamiento con cizallamiento elevado e intenso |           |
|-------------------|--------|-----------|---------------------------------------------------|-----------|
|                   | Imagen | N.º nodos | Imagen                                            | N.º nodos |
| 1                 | 0074   | 406       | 0105                                              | 403       |
| 2                 | 0075   | 193       | 0106                                              | 424       |
| 3                 | 0076   | 117       | 0107                                              | 259       |
| 4                 | 0077   | 7         | 0108                                              | 336       |

|                            |      |       |      |       |
|----------------------------|------|-------|------|-------|
| 5                          | 0078 | 248   | 0109 | 331   |
| 6                          | 0079 | 254   | 0110 | 279   |
| 7                          | 0080 | 150   | 0111 | 315   |
| 8                          | 0081 | 311   | 0112 | 514   |
| 9                          | 0082 | 128   | 0113 | 261   |
| 10                         | 0083 | 248   | 0114 | 269   |
| 11                         | 0084 | 263   | 0115 | 271   |
| 12                         | 0085 | 1     | 0116 | 370   |
| 13                         | 0086 | 304   | 0117 | 417   |
| 14                         | 0087 | 666   | 0118 | 397   |
| 15                         | 0088 | 198   | 0119 | 397   |
| 16                         | 0089 | 126   | 0120 | 262   |
| 17                         | 0090 | 282   | 0121 | 248   |
| 18                         | 0091 | 205   | 0122 | 295   |
| 19                         | 0092 | 153   | 0123 | 514   |
| 20                         | 0093 | 146   | 0124 | 320   |
| 21                         | 0094 | 302   | 0125 | 234   |
| 22                         | 0095 | 323   | 0126 | 348   |
| 23                         | 0096 | 172   | 0127 | 278   |
| 24                         | 0097 | 164   | 0128 | 358   |
| 25                         | 0098 | 290   | 0129 | 273   |
| 26                         | 0099 | 279   | 0130 | 357   |
| 27                         | 0100 | 149   | 0131 | 441   |
| 28                         | 0101 | 106   | 0132 | 389   |
| 29                         | 0102 | 88    | 0133 | 374   |
| 30                         | 0103 | 147   | 0134 | 367   |
| <b>Nodos promedio</b>      |      | 214   |      | 343   |
| <b>Desviación estándar</b> |      | 127   |      | 75    |
| <b>CV</b>                  |      | 59,16 |      | 21,86 |

## 11. Ejemplos

- 5 Cualquiera de los siguientes ejemplos puede envasarse en una bolsa de película hidrosoluble en forma de dosis unitaria. Los expertos en la técnica comprenderán que el % de celulosa bacteriana es representativo del % en peso de la red de celulosa bacteriana formada después de la activación.

Ejemplo 1: Se prepararon de la siguiente forma detergente para lavado de ropa de limpieza intensiva según la presente invención.

10

|                                                                            |       |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|
| Alquilbencenosulfonato C12 lineal                                          | 7,9   |
| Alcohol no iónico etoxilado C14-15 EO8                                     | 5,7   |
| Óxido de amina C12-14                                                      | 1     |
| Ácido cítrico                                                              | 2     |
| Ácido graso C12-18                                                         | 5,2   |
| Enzimas (proteasa, amilasa, mananasa)                                      | 0,6   |
| Borato de MEA                                                              | 1,5   |
| Quelante (DTPMP)                                                           | 0,2   |
| Dispersantes de poliamina etoxilada                                        | 1,2   |
| Silicona/supresores de las jabonaduras de sílice                           | 0,002 |
| Etanol                                                                     | 1,4   |
| Propanodiol                                                                | 5     |
| NaOH                                                                       | 3,2   |
| Celulosa bacteriana                                                        | 0,1   |
| Suspensión de partículas según la patente US-7.169.741 Col. 22, Ejemplo II | 1     |

|                                                                           |                 |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Perfume, abrillantador, hidrótrofo, colorantes, otros componentes menores | 4,2             |
| Agua                                                                      | Resto hasta 100 |

Ejemplo 2 - 6 Se prepararon detergentes líquidos de acción suave según la presente invención en las proporciones siguientes.

|                                                           |  | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 |
|-----------------------------------------------------------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| INGREDIENTE                                               |  | % en peso | % en peso | % en peso | % en peso | % en peso |
| Alquilsulfato etoxilado, sal sódica, EO 0,5 - 1           |  | 26,97     | 26,97     | 26,97     | 20,25     | 20,25     |
| Óxido de amina                                            |  | 5,61      | 5,61      | 5,61      | 6,65      | 6,65      |
| Alcohol no iónico etoxilado C11EO9                        |  | 2,21      | 2,21      | 2,21      | 0,00      | 0,00      |
| Polímero de policarboxilato                               |  | 0,00      | 0,00      | 0,00      | 0,39      | 0,39      |
| Polipropilenglicol                                        |  | 0,80      | 0,80      | 0,80      | 1,00      | 1,00      |
| Disolvente (etanol)                                       |  | 3,69      | 3,69      | 3,69      | 0,00      | 0,00      |
| Sal NaCl                                                  |  | 1,60      | 1,60      | 1,60      | 1,20      | 1,20      |
| Celulosa bacteriana                                       |  | 0,024     | 0,024     | 0,024     | 0,03      | 0,06      |
| Carboximetilcelulosa                                      |  | 0,012     | 0,012     | 0,012     | 0,015     | 0,03      |
| Goma xantano                                              |  | 0,004     | 0,004     | 0,004     | 0,005     | 0,01      |
| Perlescente (EGDS)                                        |  | 0,00      | 0,00      | 0,00      | 0,00      | 2,00      |
| Microcápsulas de perfume                                  |  | 0,00      | 0,00      | 0,00      | 1,00      | 0,00      |
| ISP Captivates HC1955 de ISP Corp                         |  | 0,10      | 0,00      | 0,00      | 0,00      | 0,00      |
| ISP MicroBead 20305 de ISP Corp                           |  | 0,00      | 0,10      | 0,00      | 0,00      | 0,00      |
| Lipo LTI-0526 Bead de Lipo Chemicals Inc.                 |  | 0,00      | 0,00      | 0,10      | 0,00      | 0,00      |
| Agua + ingredientes adyuvantes tales como perfume y tinte |  | Resto     | Resto     | Resto     | Resto     | Resto     |
| pH a una dilución de 10 %                                 |  | 9,00      | 9,00      | 9,00      | 9,00      | 9,00      |

5

## 12. Descripción detallada de las figuras:

La Fig. 1 muestra un gráfico del % de celulosa bacteriana frente a la tensión de fluencia obtenido al activar una muestra según el Ejemplo 3 en donde el % de celulosa bacteriana varía hasta 0,1 % con diversas técnicas de procesamiento. La línea **10** representa la extrapolación lineal del ensayo A; la línea **20** representa la extrapolación lineal del Ensayo B; y la línea **30** representa la extrapolación lineal del Ensayo C.

10

15

20

25

Ensayo A: Proceso en dos etapas 1) premezcla de celulosa bacteriana y agua con el SONOLATOR® a una densidad de energía de  $7,155 \times 10^6 \text{ J/m}^3$  a una solución premezcla seguido por 2) mezclado de la solución premezcla con el resto de componentes en un SONOLATOR® a 34473 kPa (5000 psi) que proporciona una densidad de energía de  $3,47 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ . Los cuadrados rellenos representan puntos de datos experimentales mientras que el cuadrado vacío representa un punto de datos extrapolado, determinado por una extrapolación a escala comparando el punto de datos del Ensayo A a 0,06 % de celulosa bacteriana vs. el punto de datos del Ensayo B a 0,06 % de celulosa bacteriana. Una extrapolación en línea recta se ajusta a los tres puntos de datos.

Ensayo B: Proceso en una etapa: La activación y mezclado en 1 paso en un SONOLATOR® a 34473 kPa (5000 Psi) que proporciona una densidad de energía de  $3,47 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ . Los tres puntos de datos del Ensayo B se obtuvieron de forma experimental. Los datos se representan mediante círculos representados en el gráfico con una línea recta extrapolada ajustada a los puntos de datos.

Ensayo C: Proceso en una etapa: La activación y mezclado en un mezclador de alta cizalla ajustado a 7900 rpm, que proporciona una densidad de energía de  $2 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ . Ambos puntos de datos del Ensayo C se obtuvieron de forma experimental. Los datos se representan mediante triángulos representados en el gráfico con una línea recta extrapolada ajustada a los puntos de datos.

5 La Fig. 2 muestra una extrapolación lineal del % de red de celulosa bacteriana frente a la tensión de fluencia para concentraciones de red de celulosa bacteriana mayores de 0,1 % procesadas con las mismas tres técnicas descritas en la Fig. 1. Observar que se usan los mismos puntos de datos en las Fig. 1 y 2.

10 Se entenderá que cada limitación numérica máxima dada en esta especificación incluye toda limitación numérica inferior, como si las limitaciones numéricas inferiores estuvieran expresamente escritas en la presente memoria. Todo límite numérico mínimo citado en esta especificación incluye todo límite numérico mayor, como si tales límites numéricos mayores se hubieran mencionado explícitamente en la presente memoria. Todo intervalo numérico citado en esta especificación incluye todo intervalo menor que caiga dentro del intervalo numérico mayor, como si todos los intervalos numéricos menores se hubieran citado explícitamente en la presente memoria.

15 Todas las partes, proporciones y porcentajes en la presente memoria, en la memoria descriptiva, ejemplos y reivindicaciones, son en peso y todos los límites numéricos se utilizan con el grado normal de exactitud ofrecido por la técnica, salvo que se indique lo contrario.

20 Salvo que se especifique lo contrario, los artículos “un”, “uno(a)” y “el(la)” significan “uno(a) o más”.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente líquida que comprende:

- 5 a. una matriz líquida que comprende:
- i. de 0,005 % a 1,0 % en peso, preferiblemente menos de 0,125 %, preferiblemente menos de 0,05 %, aún más preferiblemente de 0,006 % a 0,2 % de dicha composición detergente líquida de un sistema estructurante externo que comprende una red de celulosa bacteriana;
  - 10 ii. de 1 % a 75 % en peso, preferiblemente cualquiera de 1 % a 30 % o preferiblemente de 30 % a 75 %, de dicha composición detergente líquida de agua;
  - iii. de 0,01 % a 70 % en peso, preferiblemente de 1 % a 50 %, preferiblemente de 3 % a 20 %, de dicha composición detergente líquida de un sistema tensioactivo que comprende:
  - 15 a. de 5 % a 60 % de un tensioactivo aniónico en peso de dicha composición detergente líquida;
  - b. de 0,1 % a 25 % de un óxido de amina en peso de dicha composición detergente líquida; y
  - 20 c. además comprende un tensioactivo no iónico; un tensioactivo catiónico; un tensioactivo anfótero; un tensioactivo de ion híbrido; o mezclas de los mismos; y
  - iv. de 0,01 % a 5 % en peso de dicha composición detergente líquida de una pluralidad de partículas en suspensión que tienen un tamaño de 100 nanómetros a 8 mm, y una densidad de partículas promedio de 700 kg/m<sup>3</sup> a 4,260 kg/m<sup>3</sup> a 25 °C, en donde la pluralidad de partículas en suspensión a matriz líquida tiene una diferencia de densidad de 10 kg/m<sup>3</sup> a 200 kg/m<sup>3</sup> a 25 °C;
  - 25

en donde dicha matriz líquida tiene una tensión de fluencia de 0,003 Pa a 5,0 Pa, preferiblemente de 0,01 Pa a 1,0 Pa, preferiblemente de 0,05 Pa a 0,2 Pa, a 25 °C, aún más preferiblemente de 0,005 Pa a 1 Pa; y en donde dicho sistema tensioactivo tiene una relación de peso de 2,5 : 1 a 18 : 1 de tensioactivo aniónico a dicho óxido de amina.

2. La composición detergente líquida de la reivindicación 1, en donde dicha matriz líquida es un fluido con reducción de la viscosidad por cizallamiento que tiene una relación de la viscosidad a bajo esfuerzo a la viscosidad de vertido de 2 a 2000, preferiblemente de 10 a 1000.

3. La composición detergente líquida de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho sistema estructurante externo además comprende una carboximetilcelulosa, una carboximetilcelulosa modificada, y mezclas de las mismas; y de forma opcional, un espesante polimérico seleccionado de productos de xantano, pectina, alginatos, goma gellan, goma welan, goma diutan, goma rhaman, carragenato, goma guar, agar, goma arábica, goma ghatti, goma karaya, goma tragacanto, goma de tamarindo, goma de algarrobo, y mezclas de los mismos.

4. La composición detergente líquida de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha red de celulosa bacteriana comprende una microfibrilla con sección transversal más amplia de 1,6 nm a 200 nm y una relación de aspecto de microfibrilla de 10:1 a 1000:1, preferiblemente de 100:1 a 400:1.

5. La composición detergente líquida de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha matriz líquida además comprende de 0,01 % a 20 % en peso de dicha composición detergente líquida de un disolvente orgánico.

6. La composición detergente líquida de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha matriz líquida tiene un pH de 6 a 13.

7. La composición detergente líquida de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha matriz líquida tiene una turbidez de 20 a 320 unidades de turbidez nefelométrica.

8. La composición detergente líquida de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha matriz líquida además comprende:

- a. de 0,001 % a 5 % en peso de dicha composición detergente líquida de una enzima detergente;
- b. de 0,1 % a 50 % en peso de dicha composición detergente líquida de uno o más componentes adyuvantes.

9. La composición detergente líquida de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende un índice SMNI como se define en la presente memoria de al menos 0,099, preferiblemente al menos 0,105, más preferiblemente al menos 0,11, hasta 1.
- 5 10. La composición detergente líquida de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha red de celulosa bacteriana comprende al menos uno de un CV400 y un CV630, según se define en la presente memoria, de 10 % a 39 %.
- 10 11. La composición detergente líquida de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha red de celulosa bacteriana, cuando se observa bajo una imagen de campo oscuro a 400x comprende una distancia lineal mayor entre dos puntos de la red de fibra bacteriana esqueletizada inferior a 250 micrómetros, preferiblemente inferior a 100 micrómetros.
- 15 12. Un proceso para fabricar una composición detergente líquida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:
  - 20 a. proporcionar una alimentación que comprende de 0,005 % a 1,0 %, preferiblemente menos de 0,125 %, preferiblemente menos de 0,05 %, aún más preferiblemente de 0,006 % a 0,2 %, en peso de una composición detergente líquida de un sistema estructurante externo que comprende una red de celulosa bacteriana con agua;
  - b. activar dicho alimento en una cámara de mezclado hasta una densidad de energía mayor de  $1,0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  para formar una red de celulosa bacteriana; y
  - 25 c. proporcionar un sistema tensioactivo a un nivel de 0,01 % a 70 %, preferiblemente de 1 % a 50 %, preferiblemente de 3 % a 20 %, en peso de dicha composición detergente líquida, comprendiendo dicho sistema tensioactivo: de 5 % a 60 % en peso de dicha composición detergente líquida de un tensioactivo aniónico; de 0,1 % a 25 % en peso de dicha composición detergente líquida de un óxido de amina; y que además comprende un tensioactivo no iónico; un tensioactivo catiónico; un tensioactivo anfótero; un tensioactivo de ion híbrido; o mezclas de los mismos,
  - 30 en donde dicha etapa (c) bien se realiza simultáneamente con la etapa (a) o después de la etapa (b), y en donde la etapa de proporcionar dicho sistema tensioactivo con dicha red de celulosa bacteriana forma una composición detergente líquida que comprende una matriz líquida que comprende una tensión de fluencia de 0,003 a 5,0 Pa a 25 °C.
- 35 13. El proceso de la reivindicación 12, en donde la etapa a) comprende una etapa de premezclado de someter la celulosa bacteriana en contacto con el agua, y la etapa b) someter esta premezcla en la cámara de mezclado a una densidad de energía mayor de  $1,0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ , junto con una segunda alimentación que comprende un sistema tensioactivo que comprende: un tensioactivo aniónico; un tensioactivo no iónico; un tensioactivo catiónico; un tensioactivo anfótero; un tensioactivo de ion híbrido; y mezclas de los mismos.
- 40

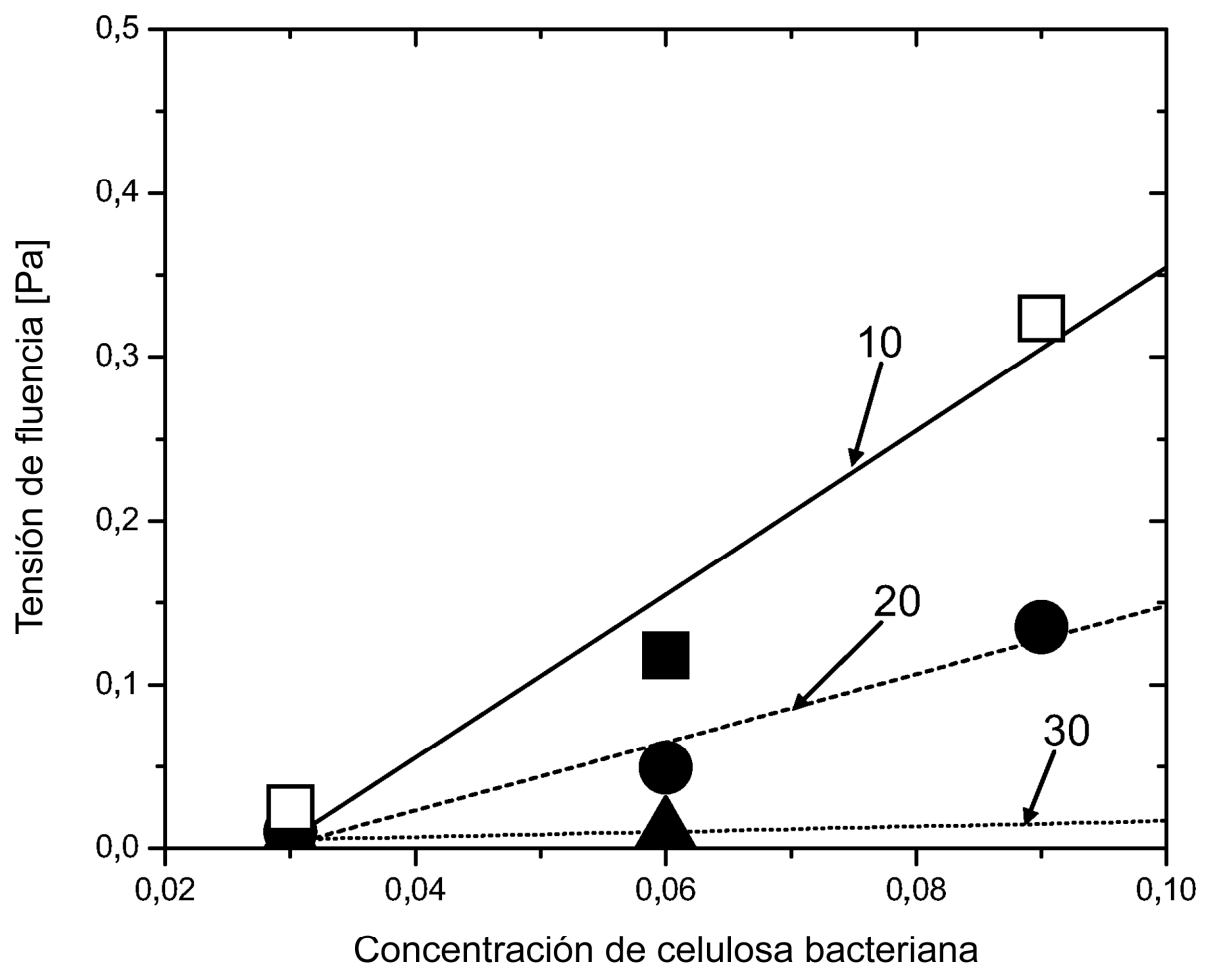


Fig. 1

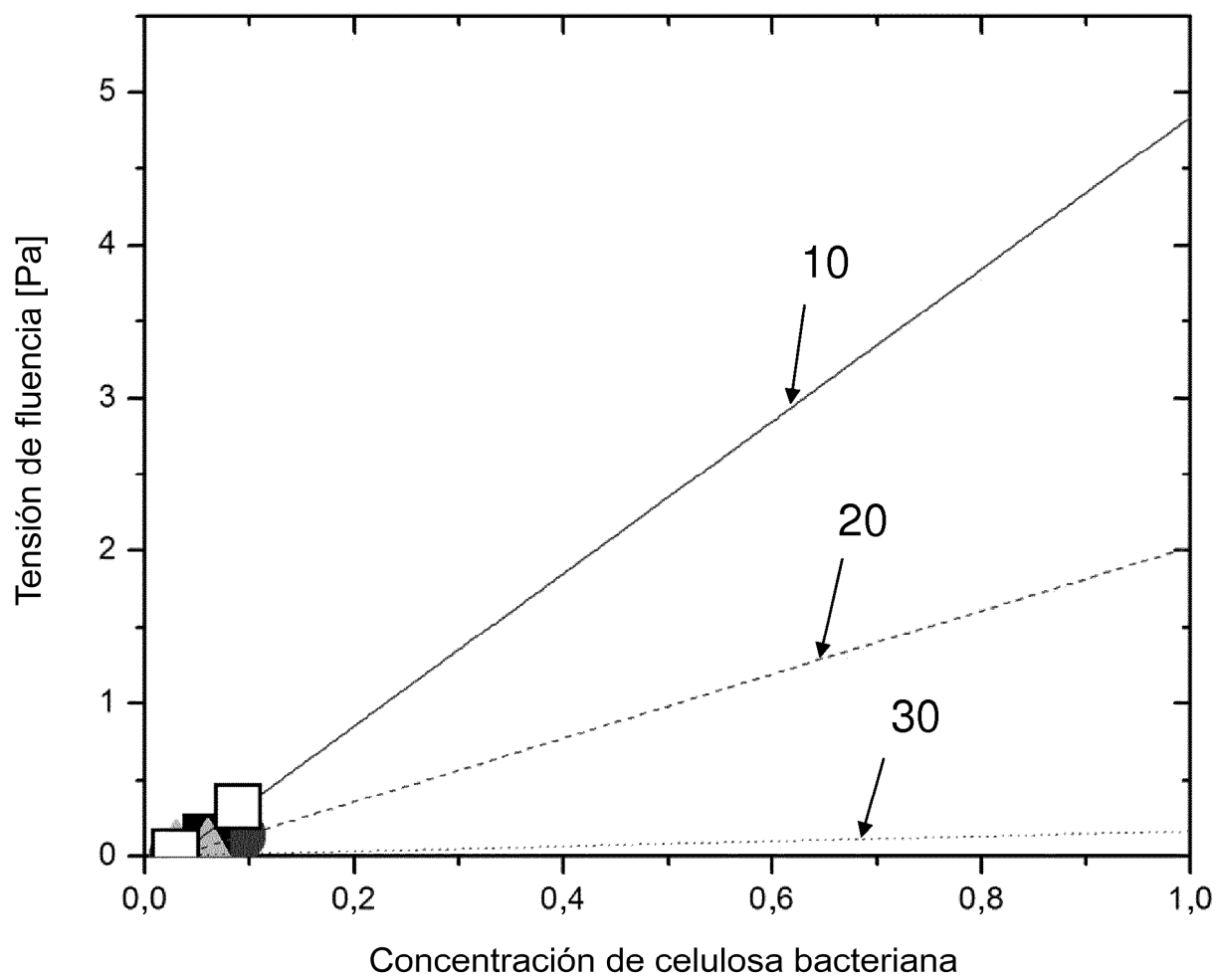


Fig. 2

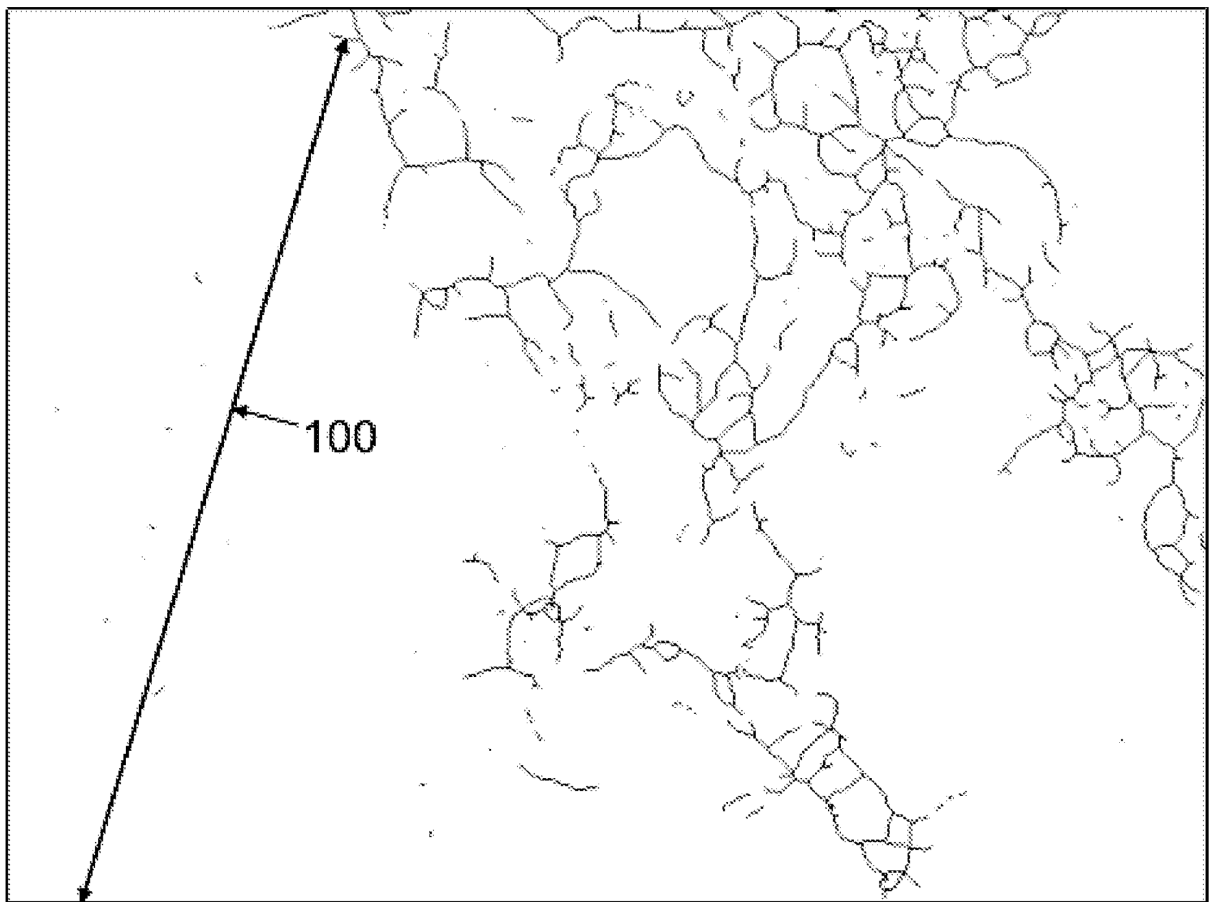


Fig. 3

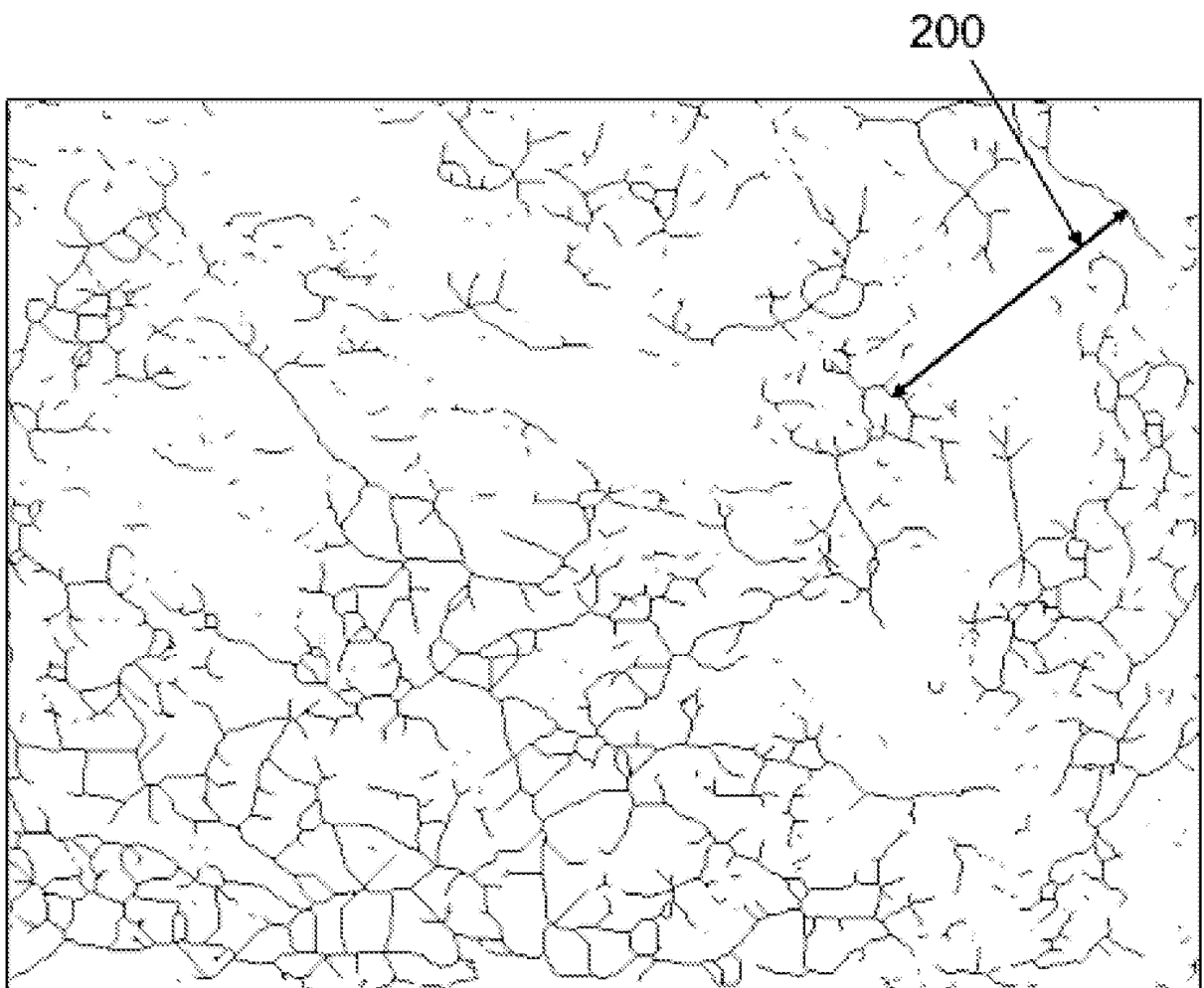


Fig. 4

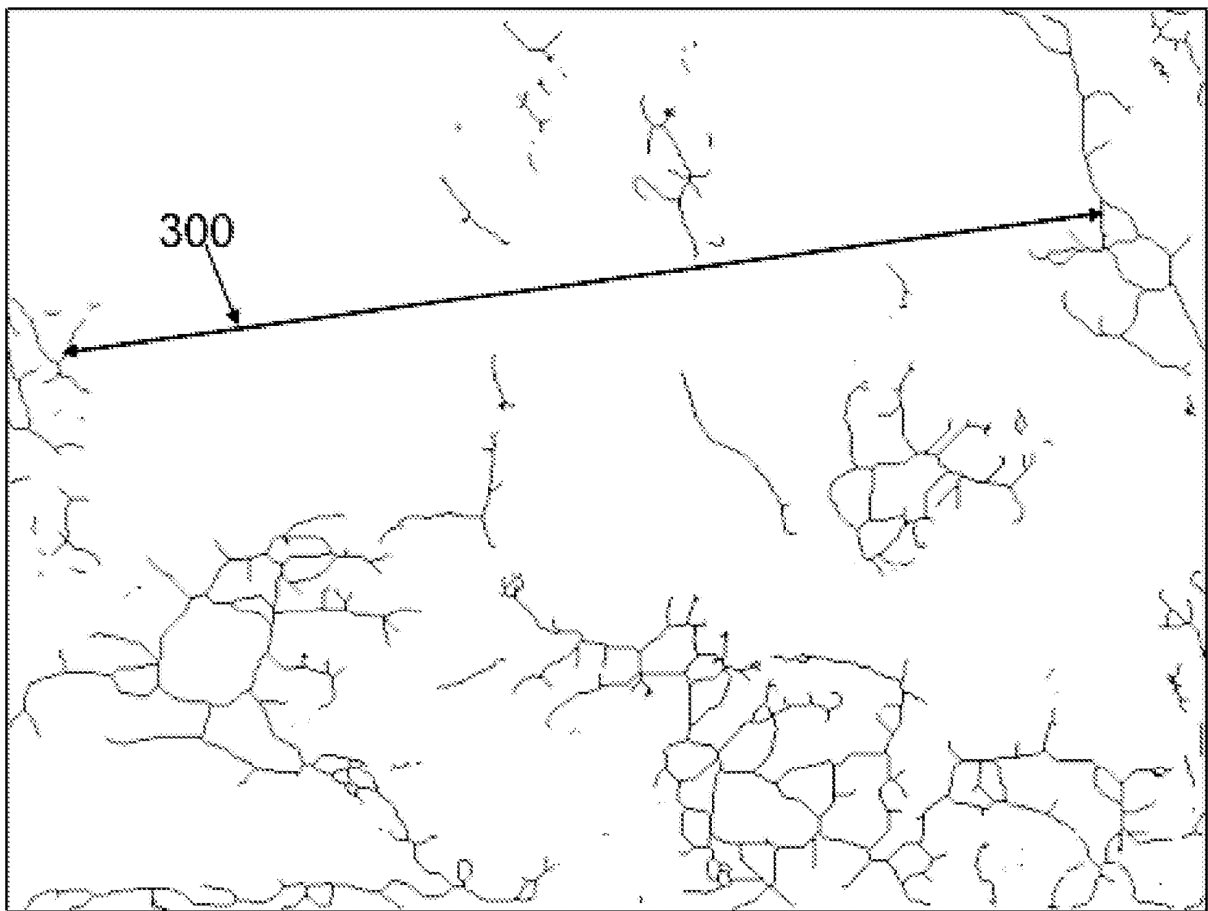


Fig. 5

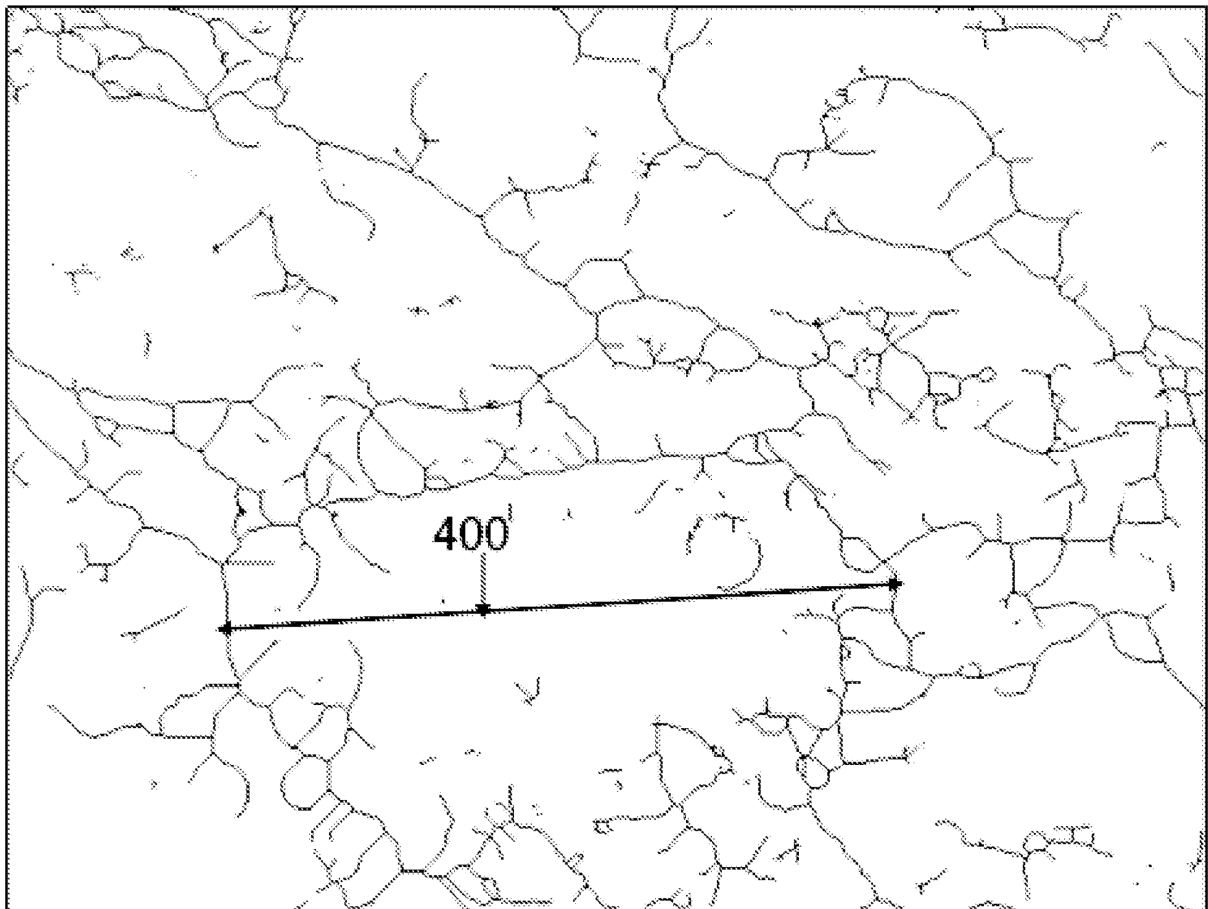


Fig. 6