



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 509**

51 Int. Cl.:  
**C11D 17/00** (2006.01) **C11D 3/37** (2006.01)  
**C11D 3/22** (2006.01) **C11D 3/20** (2006.01)  
**C11D 3/10** (2006.01) **C11D 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06724337 .8**  
96 Fecha de presentación : **03.04.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1871864**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2008**

54 Título: **Pequeñas cantidades de polímeros de alto peso molecular para mejorar la viscosidad de líquidos bifásicos acuoso/acuoso.**

30 Prioridad: **13.04.2005 US 104934**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.05.2011**

73 Titular/es: **UNILEVER plc.**  
**Unilever House 100 Victoria Embankment**  
**London EC4Y 0DY, GB**  
**UNILEVER N.V.**

72 Inventor/es: **Patel, Rajesh y**  
**Parades, Rosa Mercedes**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 359 509 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

Pequeñas cantidades de polímeros de alto peso molecular para mejorar la viscosidad de líquidos bifásicos acuoso/acuoso

5 La presente invención se refiere a composiciones líquidas acuosas que son de naturaleza bifásica. En particular, se refiere al uso de polímeros de alto peso molecular en dichas composiciones para mejorar la viscosidad de las composiciones cuando están en una única fase, y sin destruir la capacidad para inducir una buena separación de fases en dichas composiciones.

10 Los líquidos bifásicos, definidos por el hecho general de que el líquido está dividido en dos fases, no son nuevos. En algunos de estos líquidos, una capa es una capa acuosa y la segunda capa es un material oleoso no miscible en agua, mientras que en otros, ambas capas tienen base acuosa.

La patente US No. 3.718.609, expedida a favor de Weimer el 27 de Febrero de 1973, divulga una composición detergente líquida que tiene una capa acuosa y una capa de un material líquido oleoso no miscible en agua. Cuando es agitado, el líquido forma una emulsión aceite-en-agua temporal.

15 De manera similar, la patente US No. 3.810.478, expedida a favor de Olson Jr. Et al. el 14 de Mayo de 1974, divulga una composición de champú de dos fases, realizada preparando porciones sustancialmente lipófilas y polares de una composición de champú.

20 Las composiciones bifásicas que comprenden una fase acuosa superior e inferior se divulgan también en la técnica. La patente US No. 6.429.177, expedida a favor de Williams et al. el 6 de Agosto de 2002, divulga composiciones bifásicas que incluyen del 5% al 35% de tensoactivo; del 1% al 12% de espesante; del 4% al 20% de polialquilenglicol; y una cantidad suficiente de una sal mineral no quelante, para inducir una separación de fase.

La patente US No. 6.180.587, expedida a favor de Fuller et al. el 30 de Enero de 2001, divulga composiciones de limpieza multifase, que tienen al menos el 1% de un polímero o copolímero seleccionado de entre el grupo que consiste en poliacrilato, sulfonato de poliestireno, polivinilpirrolidona, anhídrido maléico y sus mezclas.

25 El documento EP 0.116.422 expedida a favor de Harmer, publicado el 6 de Abril de 1988, divulga también composiciones multi-capas en las que dos líquidos son dispersables y los cuales se separan en reposo. Hexamatafosfato de sodio es un agente inductor de carácter bifásico preferente requerido en estas composiciones.

30 En la patente US No. 6.787.511 expedida a favor de Patel et al. el 7 de Septiembre de 2004, y la patente US No. 6.727.209, expedida a favor de Pereira et al. el 27 de Abril de 2004, los presentes inventores informaron de que la povidona de peso molecular entre aproximadamente 600 y aproximadamente 3.000 Daltons, usada sola o en combinación con una sal, tal como  $MgSO_4$  y/o sacarosa, indujo la formación líquida bifásica. Aunque estas composiciones son adecuadas, las mismas no tienen una viscosidad particularmente alta, particularmente el tipo de viscosidad adecuada para limpiadores líquidos destinados a la limpieza personal (por ejemplo, champús y geles de ducha). Uno de los objetivos de la invención en cuestión era proporcionar pequeñas cantidades (por ejemplo, inferiores al 1% en peso) de polímeros de alto peso molecular que podrían elevar la viscosidad a niveles más adecuados para dichos champús y/o geles de ducha.

35 En una solicitud, tramitada junto con la presente, el 28 de Diciembre de 2004, expedida a favor de Patel et al., los solicitantes divulgan agentes inductores de carácter bifásico específicos (Biphasic Inducing Agents, BIAs) que pueden ser usados solos o en combinación con povidona y/o sal. Dos clases del nuevo BIA son polisacáridos específicos que, sorprendentemente, tienen pesos moleculares mucho más altos que los oligómeros de povidona óptimos, descritos en las patentes US Nos. 6.787.511 y 6.727.209, indicadas anteriormente; y etoxilatos intermediarios de ésteres grasos o ácidos grasos. Estos BIAs pueden ser usados solos y son usados por razones de economía o para proporcionar opacidad.

40 Los polímeros de alto peso molecular (Peso Molecular, PM) de la invención en cuestión, por el contrario, son usados siempre como materiales adjuntos (es decir, menos del 1% en peso) y son usados, específicamente, para mejorar la viscosidad de las composiciones bifásicas conocidas previamente (por ejemplo, según se enseña en la patente US No. 6.787.511 o la patente US No. 6.727.209). Además, los mismos mejoran la viscosidad mientras que retienen la capacidad de inducir una separación de fases en las composiciones.

45 Tal como se ha indicado, la presente invención se refiere al uso de pequeñas cantidades de polímeros de alto peso molecular (por ejemplo, espesantes de al menos cierto PM, en los que algunas clases de polímeros intensificadores de la viscosidad son particularmente preferentes) para mejorar adicionalmente la viscosidad de los líquidos bifásicos acuoso/acuoso tras haber sido agitados y están en una fase. Las cantidades no pueden ser demasiado altas sin destruir la capacidad para separar adecuadamente las fases.

Inesperadamente, los presentes solicitantes han encontrado ahora nuevas composiciones bifásicas que comprenden pequeñas cantidades (por ejemplo, del 0,01% al 1% en peso) de polímeros intensificadores de la viscosidad de alto PM, y procedimientos para mejorar la viscosidad de líquidos bifásicos (particularmente los inducidos mediante povidexrosa) usando pequeñas cantidades de dichos polímeros de alto peso molecular.

- 5 La composición comprende:
- (a) del 5% al 70%, preferentemente, del 5% al 50% de un tensoactivo seleccionado de entre el grupo que consiste en tensoactivos aniónicos, tensoactivos no iónicos, tensoactivos anfóteros/zwitteriónicos, tensoactivos catiónicos y sus mezclas;
- 10 (b) al menos aproximadamente el 15% de una molécula o moléculas de povidexrosa, en la que el grado de polimerización es de aproximadamente 4 a 22 (correspondiendo a un PM de aproximadamente 600 a aproximadamente 3.600);
- (c) resto de agua y elementos secundarios, en los que dicha composición comprende al menos dos capas con base acuosa, visiblemente separadas, cuando se deja reposar sin sacudidas o agitación; y
- 15 (d) de 0,01% a menos del 1% en peso de copolímero y/o polímero intensificador de la viscosidad que tiene un peso molecular de 5.000 a 500.000, en el que el polímero mejora la viscosidad en al menos un 5% en relación a la misma composición sin polímero, en el que el copolímero y/o polímero que tiene un peso molecular de 5.000 a 500.000 es seleccionado de entre polímeros de polivinilpirrolidona de peso molecular de 5.000 a 300.000; polímeros de alcohol polivinílico; polímeros de acetato de vinilo; y copolímeros de los anteriores; moléculas con una estructura anillo, en las que la estructura anillo está unida químicamente a un grupo vinilo polimerizable, para formar un polímero de vinilo;
- 20 alcohol polivinílico en el que el grupo alcohol está unido químicamente a un grupo vinilo polimerizable, para formar un polímero de alcohol polivinílico; molécula con un grupo ácido carboxílico C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> unido químicamente a un grupo vinilo polimerizable, para formar un polímero de vinilo; copolímero que es una mezcla de los grupos descritos anteriormente; y mezclas de los grupos anteriores.
- Dicho polímero mejora preferentemente la viscosidad en al menos un 10%, más preferentemente en al menos un 20%, y más preferentemente en al menos un 30%, en relación a la misma composición sin polímero.
- 25 Como problema práctico, hay un equilibrio entre el peso molecular y cuanta cantidad de polímero se añade. Conforme aumenta el peso molecular del polímero, menos cantidad es necesaria. Sin desear limitarse a la teoría, se cree que esto es debido al requerimiento de mantener la separación de fases.
- Este y otros aspectos, características y ventajas serán evidentes para las personas con conocimientos ordinarios en la materia a partir de la lectura de la descripción detallada siguiente y las reivindicaciones adjuntas. Se indica que los ejemplos proporcionados en la descripción siguiente pretenden clarificar la invención y no pretenden limitar la invención a esos ejemplos, en sí mismos.
- 30 Aparte de en los ejemplos experimentales, o donde se indique de otra manera, debe entenderse que todos los números que expresan cantidades de ingredientes o condiciones de reacción usados en la presente memoria están modificados, en todos los casos, por el término "aproximadamente". De manera similar, todos los porcentajes son porcentajes peso/peso de la composición total, si no se especifica lo contrario. Los intervalos numéricos expresados en el formato "de x a y" se entiende que incluyen x e y. Cuando, debido a una característica específica, se describen múltiples intervalos numéricos preferentes en el formato "de x a y", se entiende que se contemplan también todos los intervalos combinando los diferentes puntos finales.
- 35 Cuando se usa el término "que comprende" en la especificación o en las reivindicaciones, no se pretende excluir ningún término, etapa o característica no indicado específicamente. Todas las temperaturas están en grados Celsius (°C), si no se especifica lo contrario. Todas las mediciones están en unidades SI, si no especifica lo contrario.
- El objeto de la invención se refiere al uso de pequeñas cantidades de polímeros de alto peso molecular para mejorar, inesperadamente, la viscosidad de líquidos bifásicos acuoso/acuoso (especialmente los inducidos usando povidexrosa). La invención se refiere además a composiciones bifásicas que comprenden pequeñas cantidades de dichos polímeros. El uso de cantidades demasiado altas puede afectar a la capacidad de las composiciones de separar las fases después de una agitación.
- 45 Específicamente, estos polímeros de alto peso molecular son usados para mejorar la viscosidad de líquidos bifásicos acuoso/acuoso típicos, conocidos en la técnica, con el fin de obtener niveles de viscosidad más adecuados para, por ejemplo, champús, líquidos para el cuerpo, etc., para los cuales están destinadas, frecuentemente, las composiciones.
- 50 En este sentido, la invención se refiere a composiciones líquidas bifásicas acuoso/acuoso formadas usando una molécula o moléculas de povidexrosa como agente inductor de carácter bifásico. Dichas composiciones típicas se

describen, por ejemplo, en la patente US No. 6.787.511, expedida a favor de Patel et al. De nuevo, el polímero de alto PM de la invención sirve para mejorar extraordinariamente la viscosidad en relación a las mismas composiciones sin el polímero (por ejemplo, del 5% al 100% o más preferentemente, al menos el 10%, más preferentemente al menos el 20%, más preferentemente al menos el 30%, en relación a la misma composición sin polímero).

- 5 Los componentes se describen en mayor detalle a continuación.
- El tensoactivo comprenderá, generalmente, del 5% al 35% en peso de la composición total o del 10% al 75% en peso de la capa acuosa superior. Aunque es preferente que más del 90%, preferentemente más del 95%, y más preferentemente, sustancialmente todo el tensoactivo, esté presente en la capa acuosa superior, tal como se ha indicado, puede encontrarse alguna pequeña cantidad (menos del 20%) en la capa acuosa inferior.
- 10 El tensoactivo es un tensoactivo que puede ser seleccionado de entre el grupo que consiste en tensoactivos aniónicos, tensoactivos no iónicos, tensoactivos anfóteros/zwitteriónicos, tensoactivos catiónicos y sus mezclas. Preferentemente, habrá al menos un tensoactivo aniónico.
- Los ejemplos no limitativos de tensoactivos aniónicos se divulgan en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition (1986), publicado por Allured Publishing Corporation; McCutcheon's Functional materials, North American Edition (1992), incorporándose ambos, por referencia, en la presente solicitud.
- 15 Los ejemplos de tensoactivos aniónicos incluyen sarcosinatos, sulfatos, isetionatos, tauratos, fosfatos, lactilatos, glutamatos y sus mezclas. Entre los isetionatos son preferentes los alcoil isetionatos, tales como cocoil isetionato de sodio, lauroil isetionato de sodio y sus mezclas.
- Los alquil y alquil éter sulfatos tienen, típicamente, las fórmulas respectivas  $ROSO_3M$  y  $RO(C_2H_4O)_xSO_3M$ , en las que R es alquilo o alquenilo de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 átomos de carbono, x es de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, y M es un catión soluble en agua, tal como amonio, sodio, potasio, magnesio y trietanolamina. Otra clase adecuada de tensoactivos aniónicos son las sales solubles en agua de los productos orgánicos de reacción con ácido sulfúrico, de la fórmula general:
- $$R_1-SO_3-M$$
- 25 en la que  $R_1$  es seleccionado de entre el grupo que consiste en un cadena lineal o ramificada, de hidrocarburo alifático saturado de radical que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 24, preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 16, átomos de carbono; y M es un catión. Todavía otros tensoactivos aniónicos sintéticos incluyen la clase designada como succinamatos, sulfonatos de olefina que tienen de aproximadamente 12 a aproximadamente 24 átomos de carbono, y  $\alpha$ -alquiloxi alcano sulfonatos. Los ejemplos de estos materiales son lauril sulfato de sodio y lauril sulfato de amonio.
- 30 Otros materiales aniónicos útiles en la presente memoria son jabones (es decir, sales de metales alcalinos, por ejemplo, sales de sodio o potasio o sales de amonio o trietanolamina) de ácidos grasos, que tienen típicamente de aproximadamente 8 a aproximadamente 24 átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ácidos grasos usados en la preparación de los jabones pueden ser obtenidos a partir de fuentes naturales tales como, por ejemplo, glicéridos derivados de animales o plantas (por ejemplo, aceite de palma, aceite de coco, aceite de soja, aceite de ricino, sebo, manteca de cerdo, etc.). Los ácidos grasos pueden ser preparados también sintéticamente. Los jabones se describen en más detalle en la patente US No. 4.557.853.
- 35 Otros materiales aniónicos útiles incluyen fosfatos, tales como sales de monoalquil, dialquil y trialquilfosfato.
- 40 Otros materiales aniónicos incluyen alcanoil sarcosinatos que se corresponden con la fórmula  $RCON(CH_3)CH_2CH_2CO_2M$ , en la que R es alquilo o alquenilo de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y M es un catión soluble en agua, tal como amonio, sodio, potasio y alcanolamina (por ejemplo, trietanolamina), ejemplos preferentes de los cuales son lauroil sarcosinato de sodio, cocoil sarcosinato de sodio, lauroil sarcosinato de amonio y miristoil sarcosinato de sodio. Las sales TEA de sarcosinatos son también útiles.
- 45 También son útiles los tauratos que están basados en taurina, que se conoce también como ácido 2-aminoetanesulfónico. Especialmente útiles son los tauratos que tiene cadenas de carbono entre  $C_8$  y  $C_{16}$ . Los ejemplos de tauratos incluyen N-alquiltaurinas, tales como la preparada haciendo reaccionar dodecilamina con isetionato de sodio según la enseñanza de la patente US No. 2.658.072, que se incorpora a la presente memoria, por referencia, en su totalidad. Los ejemplos no limitativos adicionales incluyen sales de amonio, sodio, potasio y alcanolamina (por ejemplo, trietanolamina) de lauroil metil taurato, miristoil metil taurato y cocoil metil taurato.
- 50 También son útiles los lactilatos, especialmente los que tienen cadenas de carbono entre  $C_8$  y  $C_{16}$ . Los ejemplos no limitativos de lactilatos incluyen sales de amonio, sodio, potasio y alcanolamina (por ejemplo, trietanolamina) de lauroil

lactilato, cocoil lactilato, lauroil lactilato y caproil lactilato.

También son útiles en la presente memoria, como tensoactivos aniónicos, los alquilamino carboxilatos, tales como glutamatos, especialmente los que tienen cadenas de carbono entre C<sub>8</sub> y C<sub>16</sub>. Los ejemplos no limitativos de glutamatos incluyen sales de amonio, sodio, potasio y alcanolamina (por ejemplo, trietanolamina) de lauroil glutamato, miristoil glutamato y cocoil glutamato.

Los ejemplos no limitativos de tensoactivos espumantes aniónicos preferentes, útiles en la presente memoria, incluyen los seleccionados de entre el grupo que consiste en lauril sulfato de sodio, lauril sulfato de amonio, lauril éter sulfato de amonio, lauril éter sulfato de sodio, tridecil éter sulfato de sodio, cetil sulfato de amonio, cetil sulfato de sodio, cocoil isetionato de amonio, lauroil isetionato de sodio, lauroil lactilato de sodio, lauroil lactilato de trietanolamina, caproil lactilato de sodio, lauroil sarcosinato de sodio, miristoil sarcosinato de sodio, cocoil sarcosinato de sodio, lauroil metil taurato de sodio, cocoil metil taurato de sodio, lauroil glutamato de sodio, miristoil glutamato de sodio y cocoil glutamato de sodio, y sus mezclas.

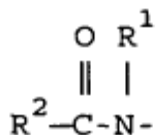
Especialmente preferente para su uso en la presente memoria es el lauril sulfato de amonio, lauril éter sulfato de amonio, lauril éter sulfato de sodio, lauroil sarcosinato de sodio, cocoil sarcosinato de sodio, miristoil sarcosinato de sodio, lauroil lactato de sodio y lauroil lactilatos de trietanolamina.

Los ejemplos no limitativos de los tensoactivos espumantes, no iónicos, adecuados para su uso en las composiciones de la presente invención se divulgan en McCutcheon's, Detergents and Emulsifiers, North American Edition (1986), publicado por Allured Publishing Corporation; y McCutcheon's, Functional materials, North American Edition (1992); incorporándose ambos, por referencia, a la presente memoria, en su totalidad. Los tensoactivos espumantes no iónicos útiles en la presente memoria incluyen los seleccionados de entre el grupo que consiste en alquil glucósidos, alquil poliglucósidos, polihidroxi amidas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos alcoxilados, etoxilatos de alcohol, ésteres de sacarosa espumantes, óxidos de amina y sus mezclas.

Los alquil glucósidos y alquilpoliglucósidos son útiles en la presente memoria, y pueden definirse, en general, como artículos de condensación de alcoholes de cadena larga, por ejemplo, alcoholes C<sub>8</sub>-30, con azúcares o almidones o polímeros de almidón o azúcar, es decir, glicósidos o poliglicósidos. Estos compuestos pueden ser representados mediante la fórmula (S)<sub>n</sub>-O-R, en la que S es una fracción azúcar, tal como glucosa, fructosa, manosa y galactosa; n es un entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000, y R es un grupo alquilo C<sub>8</sub>-30. Los ejemplos de alcoholes de cadena larga, a partir de los cuales puede derivarse el grupo alquilo, incluyen alcohol decílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol oleílico y similares.

Los ejemplos preferentes de estos tensoactivos incluyen aquellos en los que S es una fracción glucosa, R es un grupo alquilo C<sub>8</sub>-20, y n es un entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 9. Los ejemplos disponibles comercialmente de estos tensoactivos incluyen decil poliglucósido (disponible como APG 325 CS de Henkel) y lauril poliglucósido (disponible como APG 600 CS y 625 CS de Henkel). También son útiles tensoactivos de éster de sacarosa, tales como cocoato de sacarosa y laurato de sacarosa.

Otros tensoactivos no iónicos útiles incluyen tensoactivos polihidroxi amida de ácidos grasos, cuyos ejemplos más específicos incluyen glucosamidas que corresponden a la fórmula estructural:



en la que R<sup>1</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, más preferentemente metilo o etilo, más preferentemente metilo; R<sup>2</sup> es alquenilo o alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>31</sub>, preferentemente alquenilo o alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>19</sub>, más preferentemente alquenilo o alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub>, más preferentemente alquenilo o alquilo C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>; y Z es una fracción polihidroxi hidrocarbilo que tiene una cadena hidrocarbilo lineal con al menos 3 hidroxilos conectados directamente a la cadena, o un derivado alcoxlado (preferentemente etoxilado o propoxilado) del mismo. Z es preferentemente una fracción azúcar seleccionada de entre el grupo que consiste en glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa, xilosa y sus mezclas.

Un tensoactivo especialmente preferente correspondiente a la estructura anterior es alquil N-metil glucósido amida de coco (es decir, en la que la fracción R<sup>2</sup>CO es derivada a partir de ácidos grasos de aceite de coco). Los procedimientos para realizar las composiciones que contienen polihidroxi amidas de ácidos grasos se divulgan, por ejemplo, en la especificación de patente GB 809.060, publicada el 18 de Febrero de 1959, por Thomas Hedley & Co., Ltd; la patente US No. 2.965.576 concedida a E.R. Wilson, expedida el 20 de Diciembre de 1960; la patente US No. 2.703.798

concedida a A. M. Schwartz, expedida el 8 de Marzo de 1955; y la patente US No. 1.985.424, concedida a Piggott, expedida el 25 de Diciembre de 1934; que se incorporan a la presente memoria, por referencia, en su totalidad.

5 Otros ejemplos de tensoactivos no iónicos incluyen óxidos de amina. Los óxidos de amina corresponden a la fórmula general  $R_1R_2R_3NO$ , en la que  $R_1$  contiene un radical alquilo, alqueno o monohidroxil alquilo de entre aproximadamente 8 y aproximadamente 18 átomos de carbono, de 0 a aproximadamente 10 fracciones de óxido de etileno, y de 0 a aproximadamente 1 fracción de glicerilo, y  $R_2$  y  $R_3$  contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono y de 0 a aproximadamente 1 grupo hidroxil, por ejemplo, radicales metilo, etilo, propilo, hidroxietilo o hidroxipropilo. La flecha en la fórmula es una representación convencional de un enlace semipolar.

10 Los ejemplos de óxidos de amina adecuados para su uso en la presente invención incluyen óxido de dimetildodecilamina, óxido de oleildi(2-hidroxietil)amina, óxido de dimetiloctilamina, óxido de dimetil-decilamina, óxido de dimetil-tetradecilamina, óxido de 3,6,9-trioxaheptadecildietilamina, óxido de di(2-hidroxietil)-tetradecilamina, óxido de 2-dodecoxietildimetilamina, óxido de 3-dodecoxi-2-hidroxipropildi(3-hidroxipropil)amina, óxido de diemethylhexadecilamina.

15 Los ejemplos no limitativos de tensoactivos no iónicos preferentes para su uso en la presente invención son los seleccionados de entre el grupo que consiste en amidas C8-C14 de glucosa, alquil C8-C14 poliglucósidos, cocoato de sacarosa, laurato de sacarosa, óxido de lauramina, óxido de cocoamina y sus mezclas.

El término "tensoactivo anfótero espumante", tal como se usa en la presente memoria, pretende también incluir tensoactivos zwitteriónicos, que son bien conocidos por los formuladores con conocimientos en la materia como un subconjunto de tensoactivos anfóteros.

20 Una amplia variedad de tensoactivos anfóteros espumantes pueden ser usados en las composiciones de la presente invención. Son particularmente útiles aquellos descritos ampliamente como derivados de aminas secundarias y terciarias alifáticas, preferentemente en las que el nitrógeno está en un estado catiónico, en las que los radicales alifáticos pueden ser de cadena lineal o ramificada y en las que uno de los radicales contiene un grupo ionizable solubilizante en agua, por ejemplo, carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato.

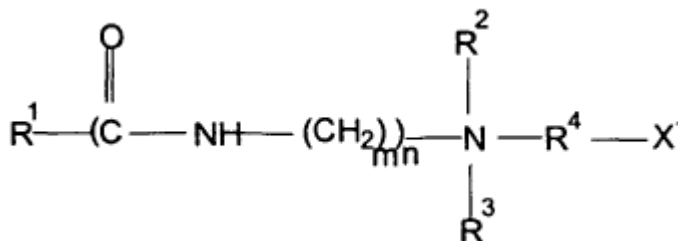
25 Ejemplos no limitativos de tensoactivos anfóteros útiles en las composiciones de la presente invención se divulgan en McCutcheon's, Detergents and Emulsifiers, North American Edition (1986), publicado por Allured Publishing Corporation; y McCutcheon's, Functional Materials, North American Edition (1992); incorporándose ambos, por referencia, a la presente memoria, en su totalidad.

30 Ejemplos no limitativos de tensoactivos anfóteros o zwitteriónicos son los seleccionados de entre el grupo que consiste en betaínas, sultaínas, hidroxisultaínas, alquiliminoacetatos, iminodialcanoatos, aminoalcanoatos y sus mezclas.

35 Los ejemplos de betaínas incluyen las alquil betaínas superiores, tales como dimetil carboximetil betaína de coco, lauril dimetil carboximetil betaína, lauril dimetil alfacarboxietil betaína, cetil dimetil carboximetil betaína, cetil dimetil betaína (disponible como Lonaine 16SP en Lonza Corp.), lauril bis-(2-hidroxietil)carboximetil betaína, oleil dimetil gamma-carboxipropil betaína, lauril bis-(hidroxipropil)alfa-carboxietil betaína, dimetil sulfopropil betaína de coco, lauril dimetil sulfoetil betaína, lauril bis-(2-hidroxietil)sulfopropil betaína, amidobetaínas y amidosulfobetaínas (en las que el radical  $RCONH(CH_2)_3$  está fijado al átomo de nitrógeno de la betaína), oleil betaína (disponible como Velvetex OLB-50 anfótero en Henkel), y cocamidopropil betaína (disponible como Velvetex BK-35 y BA-35 en Henkel).

Los ejemplos de sultaínas e hidroxisultaínas incluyen materiales tales como cocamidopropil hidroxisultaína (disponible como Mirataine CBS en Rhone-Poulenc).

40 Son preferentes, para su uso en la presente memoria, los tensoactivos anfóteros que tienen la estructura siguiente:



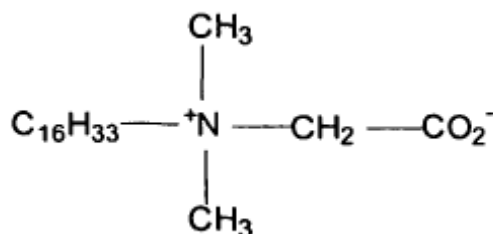
45

en la que  $R^1$  es una cadena alquilo, lineal o ramificada, saturada o insaturada, no sustituida, que tiene de

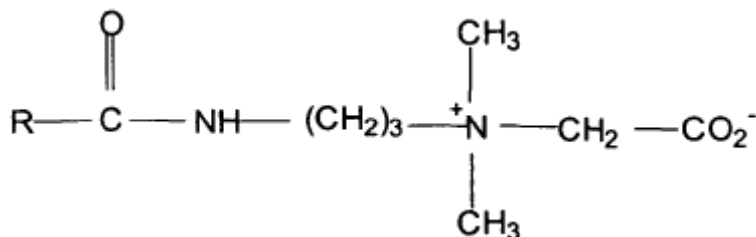
aproximadamente 9 a aproximadamente 22 átomos de carbono. El R<sup>1</sup> preferente tiene de aproximadamente 11 a aproximadamente 18 átomos de carbono; más preferentemente, de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono; más preferentemente todavía, de aproximadamente 14 a aproximadamente 18 átomos de carbono; m es un entero de 1 a aproximadamente 3, más preferentemente, de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, y más preferentemente, de aproximadamente 3; n es cualquiera de entre 0 y 1; R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son seleccionados independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono, no sustituido o mono-sustituido con hidroxilo, los R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> preferentes son CH<sub>3</sub>; X es seleccionado de entre el grupo que consiste en CO<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> y SO<sub>4</sub> R<sup>4</sup> es seleccionado de entre el grupo que consiste en alquilo de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado, no sustituido o mono-sustituido con hidroxilo, que tiene de 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono. Cuando X es CO<sub>2</sub>, R<sup>4</sup> tiene preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, más preferentemente 1 átomo de carbono. Cuando X es SO<sub>3</sub> o SO<sub>4</sub>, R<sup>4</sup> tiene, preferentemente, de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono, más preferentemente, 3 átomos de carbono.

Los ejemplos de tensoactivos anfóteros de la presente invención incluyen los compuestos siguientes:

Cetil dimetil betaína (este material tiene también la designación CTFA cetil betaína);

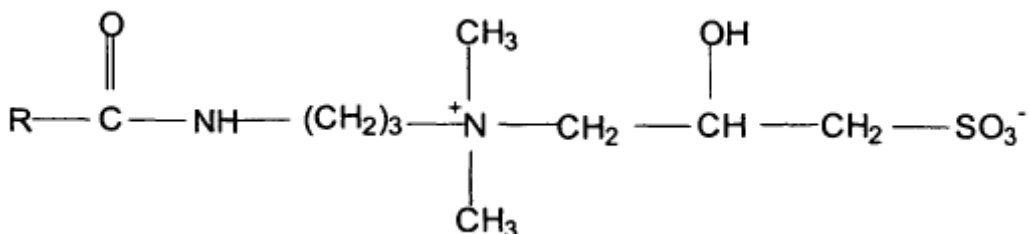


Cocamidopropilbetaína



Cocamidopropil hidroxil betaína

en las que R tiene de aproximadamente 9 a aproximadamente 13 átomos de carbono.



en la que R tiene de aproximadamente 9 a aproximadamente 13 átomos de carbono.

Los tensoactivos catiónicos son otra clase útil de tensoactivos que pueden ser empleados como agentes auxiliares. Los mismos son particularmente útiles como aditivos para mejorar la sensación cutánea y proporcionar beneficios de acondicionamiento de la piel. Una clase de tensoactivos catiónicos adecuados son las sales heterocíclicas de amonio, tales como cloruro cetil o estearil piridinio, alquil amidoetil metil sulfato de pirilindio, cloruro de lapirio.





tensoactivos no iónicos, tensoactivos catiónicos, anfóteros/zwitteriónicos y sus mezclas;

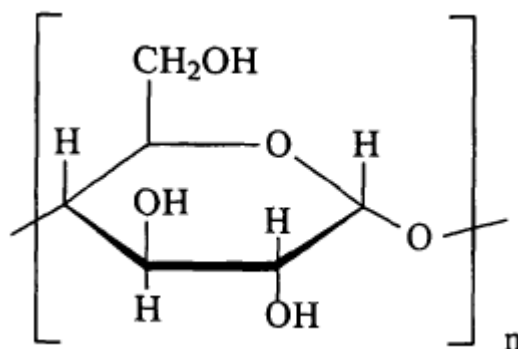
(2) al menos el 15% de povidex, en la que el grado de polimerización (es decir, el número de unidad glucosa de unión) es de 4 a 22 o tiene un PM de 600 a 3.600; preferentemente el PM es de 700 a 1.800, más preferentemente, de 900 a 1.500, y más preferentemente de 900 a 1.200.

5 (3) resto de agua y elementos secundarios; y

(4) de 0,1% a menos del 1% del polímero indicado anteriormente.

Las composiciones pueden ser usadas en combinación con un paquete transparente con el fin de ver el líquido. De esta manera, se contempla también un sistema que comprende dicho paquete transparente o traslúcido en combinación con las composiciones líquidas.

10 El compuesto que se añade a la formulación y que induce la formación de líquido bifásico (multifásico) es povidex. Generalmente, la povidex tiene una formulación tal como la que se indica a continuación:



20 en la que n (que define el número de unidades glucosa de unión) es de aproximadamente 4 a aproximadamente 22.

Los compuestos de povidex inductores de carácter bifásico de la invención pueden ser definidos también por el peso molecular, en el sentido de que deberían tener un intervalo de PM de 600 a aproximadamente 3.600, más preferentemente, de 700 a 3.000, más preferentemente, de 700 a 1.800, más preferentemente, de 900 a 1.500.

25 Independientemente de si se definen por unidades glucosa o por PM, debería entenderse que el punto crítico es que la estructura sea adecuada para inducir la formación de una formulación multifásica/bifásica definida por aquellas características que, a su vez, definen el líquido bifásico (por ejemplo, viscosidad y estabilidad en el estado bifásico).

La cantidad de povidex usada para inducir el estado bifásico es de al menos el 15% en peso.

30 Generalmente, también hay un equilibrio entre la cantidad de tensoactivo usada y la cantidad de povidex. Generalmente, menos tensoactivo requiere más povidex y, por el contrario, más tensoactivo requiere menos povidex. De esta manera, por ejemplo, una cantidad del 5% al 10% en peso de tensoactivo puede requerir aproximadamente el 40% o más de povidex.

Generalmente, el límite superior de povidex usada es de aproximadamente el 75%. Este no es un límite superior con respecto a la inducción de líquido bifásico.

35 Si se usa sal de electrolito, se usará, típicamente, en una cantidad del 0,5% a una cantidad no superior al 4%, preferentemente, no superior a aproximadamente el 3% en peso de la composición total.

Preferentemente, el electrolito es un electrolito quelante (estos son generalmente de biodegradabilidad baja).

Típicamente, el electrolito debería ser una sal de un sulfato, bisulfato, carbonato, bicarbonato, fosfato, cloruro, etc. Los ejemplos incluyen sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de amonio, cloruro de sodio, y cloruro de magnesio. Sulfato de magnesio y cloruro de sodio son particularmente preferentes.

40 Finalmente, el equilibrio/resto de la composición es agua y elementos secundarios.

Los ingredientes opcionales siguientes pueden ser usados en las composiciones multifásicas/bifásicas de la invención.

La composición puede contener polialquilenglicol. El polialquilenglicol debería ser un alcohol, glicol o poliéter de peso molecular mínimo, que no sea irritante para la piel.

Los ejemplos de los mismos incluyen alcoholes, particularmente óxidos de polialquileo que tienen un PM de 200-6.000, preferentemente de 200 a 3.000. El polialquileoglicol puede estar comprendido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, bien como polímeros o copolímeros. Los ejemplos específicos incluyen polietilenglicoles, tales como PEG 400. Tal como se ha indicado, no se requiere el uso de dichos alcoholes.

5 Además de los ingredientes indicados anteriormente, las composiciones de la invención pueden contener hidrotropos que incluyen pero no se limitan a, alcoholes monohídricos o dihidricos de cadena corta, sulfonato de xileno y hexilen glicol, cuyo propósito es evitar la formación de fases líquido cristal, resultantes de la separación del material tensoactivo en la fase superior, incrementado de esta manera su concentración aparente.

10 Las composiciones pueden comprender agentes beneficiosos. Un agente beneficioso puede ser cualquier material que tenga potencial de proporcionar un efecto sobre, por ejemplo, la piel.

15 El agente beneficioso puede ser un material insoluble en agua que puede proteger, hidratar o acondicionar la piel tras su aplicación desde las composiciones de la invención. Estos pueden incluir gomas y aceites de silicio, grasas y aceites, ceras, hidrocarburos (por ejemplo, petróleo), ésteres y ácidos grasos superiores, vitaminas, cremas de protección solar. Pueden incluir cualquiera de los agentes, por ejemplo, indicados en la columna 8, línea 31 a columna 9, línea 13, de la patente US No. 5.759.969, que se incorpora de esta manera, por referencia, a la presente solicitud.

El agente beneficioso puede ser también un material soluble en agua, tal como glicerina, polioles (por ejemplo, sacáridos), enzimas y ácidos  $\alpha$ - y  $\beta$ -hidroxi, bien solos o atrapados en un agente beneficioso oleoso.

20 El agente beneficioso puede encontrarse bien en la capa superior o bien en la capa inferior, dependiendo de su solubilidad y coeficiente de partición; por ejemplo, un aceite puede particionarse en la capa superior, mientras que agentes más solubles en agua (por ejemplo, ácidos alfa hidroxil) pueden ir en la inferior.

Las composiciones pueden comprender perfumes, agentes secuestrantes, tales como EDTA EHDP en cantidades del 0,01% al 1%, preferentemente del 0,01% al 0,05%; agentes colorantes, opacificadores y perlizadores, tales como estearato de zinc, estearato de magnesio, TiO<sub>2</sub>, mica, EGMS (monoestearato de etilenglicol) o copolímeros estireno/acrilato.

25 Las composiciones pueden comprender además agentes antimicrobianos, tales como 2-hidroxi 4,2'4'triclorodifeniléter (DP300), 3,4,4'-triclorocarbanilida, conservantes y aceites esenciales, tales como dimetil hidantoína (Glydant XL 1000), parabenos, ácido sórbico, etc.

30 Las composiciones pueden comprender también acil mono- o dietanol amidas de coco, como intensificadores de espuma, y sales fuertemente ionizantes, tales como cloruro de sodio y sulfato de sodio pueden ser usadas también ventajosamente.

Antioxidantes, tales como, por ejemplo, hidroxitolueno butilado (BHT) pueden ser usados ventajosamente en cantidades de aproximadamente el 0,01 o superior, si se considera apropiado.

Los acondicionadores catiónicos que pueden ser usados incluyen acondicionadores de tipo Quatrisoft LM-200 Polyquaternium-24, Merquat Plus 3330-Polyquaternium 39; y Jaguar<sup>®</sup>.

35 Las composiciones pueden incluir también arcillas, tales como Bentonite<sup>®</sup>, así como materiales particulados, tales como abrasivos, centelleantes y relucientes.

Los elementos secundarios y los ingredientes opcionales indicados anteriormente pueden ser usados también en conexión con la primera realización bifásica de la invención.

### **Metodología**

#### 40 **Medición de la viscosidad**

##### **Descripción**

Se usó un reómetro Haake para medir las viscosidades de productos de limpieza personal, líquidos y semisólidos, a pequeña escala, midiendo la viscosidad a varias tasas de cizallamiento.

##### **Equipo**

45 El instrumento era un reómetro RV 20 Rotovisco RC 20, que incluye una unidad de control de temperatura de muestra y puesto, cilindros exteriores huecos ("cups") y cilindros interiores macizos (bobs) para cargar la muestra, un baño de agua que se mantiene a 25°C y un ordenador y un plotter para manipular y registrar los datos.

### **Procedimiento operativo**

Se encendieron el reómetro Haake, el ordenador, la pantalla y la impresora.

Baño de agua: Un baño de agua fue llenado con agua hasta un nivel requerido, se fijó la temperatura apropiada y el baño de agua se encendió.

- 5 Sistemas de medición: La muestra fue cargada en el reómetro y fue equilibrada a 25°C:
- a) se seleccionan el cilindro exterior hueco y el cilindro interior macizo apropiados para el producto, tal como se ha indicado a continuación.
    - i) NV para las mediciones de viscosidad de productos poco viscosos, por ejemplo, soluciones diluidas, zumos de fruta, etc;
    - 10 ii) SV1 para mediciones de viscosidad de líquidos de alta viscosidad, trabajando en el intervalo bajo a medio, que consiste en una copa SV con un rotor (cilindro interior macizo). Estos son cilindro exterior hueco y el cilindro interior macizo usados típicamente para medir productos de gel de ducha;
  - b) el rotor (cilindro interior macizo) fue asegurado en el segmento superior del sistema de medición;
  - c) el reómetro RV 20 fue ajustado usando el botón de puesta a cero;
  - 15 d) la muestra fue vertida en la copa hasta que se llenaron casi tres cuartas partes (aproximadamente 20 g) y, a continuación, la copa fue deslizada cuidadosamente a través del controlador de temperatura y fue atornillada al segmento principal del reómetro, de manera que estaba inmersa en el producto, y la muestra estaba ligeramente por encima del borde del cilindro interior macizo;
  - e) se esperó de 5 a 10 minutos después de cargar la muestra para asegurar un equilibrado de la muestra a la temperatura fijada (fijar parámetros en el ordenador mientras se espera al equilibrado de temperatura)
- 20

### **Ordenador**

- a) Se insertó un disco flexible y se cargó un fichero estándar previo, si existía ya uno salvado en el disco. Si no, se cargaron los detalles siguientes en el ordenador:
- i) medición: seleccionar SV1, NV1, SV2P dependiendo del husillo usado;
  - 25 ii) seleccionar cuatro segmentos para cuatro tasas de cizallamiento, 1, 10, 100, 400 a 25°C y 10 etapas;
- b) en la pantalla del ordenador, seguir las etapas siguientes para cargar los detalles anteriores:
- medición – identificación (registrar detalles de la muestra);
  - medición – parámetro – seleccionar SV1;
  - medición – proceder inmediatamente (después del equilibrado de la muestra)
- 30 c) esto inicia la medición, que toma aproximadamente 10 minutos;
- d) una vez completada la medición, los resultados fueron salvados en el disco flexible; los resultados fueron imprimidos o mostrados como una representación gráfica.

### **Resultados**

- 35 Los resultados fueron registrados como viscosidad en mPas (cps) a las tasas de cizallamiento: 1/seg, 10/seg y 100/seg. La temperatura y el tamaño de husillo (cilindro interior macizo) fueron registrados con cada medición de muestra.

### **Ejemplos**

#### **Ejemplo 1- Preparación**

Se preparó un ejemplo típico de la invención, tal como se indica a continuación:

- 40 Primero se disolvió lentamente maltodextrina en agua. Se añadieron tensoactivos (es decir, mezcla comercial que comprende lauril éter sulfato, lauril sulfato, cocomonooetanolamida y etanolamida), y la composición fue calentada a más de 50°C. Se añadieron polímeros intensificadores de la viscosidad y se mezcló hasta la homogeneidad y se

añadieron electrolito (por ejemplo, sulfato de magnesio) así como elementos secundarios (excepto perfumes y elementos secundarios añadidos más tarde). La mezcla se dejó enfriar a aproximadamente 35°C antes de añadir ingredientes. Se usó un mezclado constante para prevenir una separación de fases prematura antes del relleno.

5 Se prepararon las composiciones típicas siguientes, y los polímeros de alto PM específicos usados se identifican en los ejemplos siguientes:

| Ingrediente                              | % en peso  |
|--|------------|
| Lauril éter sulfato de amonio (1 EO)     | 4,6        |
| Lauril sulfato de amonio                 | 6,1        |
| Cocomonoetanolamida                      | 1,0        |
| Cocomonoetanolamida PEG-5                | 0,5        |
| Polímero de alto PM (por ejemplo, PVPNA) | 0,1-1      |
| MgSO <sub>4</sub>                        | 3          |
| Maltodextrina                            | 20         |
| Glicerina                                | 0,5        |
| Perfume, colorante, conservantes         | 1,5        |
| Agua                                     | Hasta 100% |

### Ejemplos 2 a 8 y comparativos

Usando el procedimiento del Ejemplo 2, se prepararon las composiciones siguientes.

| Ingredientes                                 | Comp. A    | Ej. 2      | Ej. 3      | Ej. 4        | Ej. 5        | Ej. 6         | Ej. 7           | Ej. 8          |
|--|------------|------------|------------|--------------|--------------|---------------|-----------------|----------------|
| Tensoactivo (Mezcla)                         | 14%        | 14%        | 14%        | 14%          | 14%          | 14%           | 14%             | 14%            |
| Polímero u otro elemento añadido             |            | 0,4% PVAL  | 0,8% PVAL  | 0,5% PVP K30 | 0,5% PVP K90 | 0,5% PVP K120 | 1% PVP/VA W-735 | 0,25 PVPNA-735 |
| Maltodextrina                                | 20%        | 20%        | 20%        | 20%          | 20%          | 20%           | 20%             | 20%            |
| MgSO <sub>4</sub>                            | 3%         | 3%         | 3%         | 3%           | 3%           | 3%            | 3%              | 3%             |
| Glicerina                                    | 0,5%       | 0,5%       | 0,5%       | 0,5%         | 0,5%         | 0,5%          | 0,5%            | 0,5%           |
| Perfume & elementos secundarios              | 0,8%       | 0,85%      | 0,85%      | 0,85%        | 0,85%        | 0,85%         | 0,85%           | 0,85%          |
| Agua   | Hasta 100% | Hasta 100% | Hasta 100% | Hasta 100%   | Hasta 100%   | Hasta 100%    | Hasta 100%      | Hasta 100%     |
| Viscosidad a 10 <sup>-1</sup> (10 sacudidas) | 82         | 305        | 550,9      | 234          | 209          | 143           | 309,0           | 260            |

10 La mezcla de tensoactivos era una mezcla de lauril éter sulfato de amonio, lauril sulfato de amonio, cocomonoetanolamida y cocomonoetanolamida PEG-5.

PVP es polivinilpirrolidona

PVAL es alcohol polivinílico

PVP/VA W735 es un copolímero de PVP y acetato de vinilo (70% PVP 30 AV en agua) suministrado por ISP

5 De la tabla/los ejemplos anteriores, pueden destacarse varias cosas. Primero, cuando no se usó polímero de alto peso molecular en la composición (véase el Comparativo A), la viscosidad después de las sacudidas es solo de 82 mPas (usando husillo/copa SV1 a una tasa de cizallamiento de  $10\text{s}^{-1}$ ). Tal como se observa, cuando se usa del 0,1% al 1% de polímeros de alto peso molecular de la invención, resultó en un incremento sustancial en viscosidad, sin afectar a la capacidad de las fases de mezclarse y separarse subsiguientemente.

**REIVINDICACIONES**

1.- Composición de producto líquido bifásico que comprende:

(a) del 5% al 70%, preferentemente del 5% al 50% de un tensoactivo seleccionado de entre tensoactivos aniónicos, tensoactivos no iónicos, tensoactivos anfóteros/zwitteriónicos, tensoactivos catiónicos y sus mezclas;

5 (b) al menos aproximadamente el 15% de una molécula o moléculas de povidexrosa, en la que el grado de polimerización es aproximadamente de 4 a 22 (correspondiendo a un PM de aproximadamente 600 a aproximadamente 3.600);

(c) resto de agua y elementos secundarios,

10 en la que la composición comprende al menos dos capas con base acuosa, visiblemente separadas, cuando se deja reposar sin sacudidas ni agitación; y

15 (d) del 0,01% a menos del 1% en peso de polímero y/o copolímero que tiene un peso molecular de 5.000 a 500.000, en el que el polímero mejora la viscosidad en al menos un 5% en relación a la misma composición sin polímero, en la que el polímero y/o el copolímero que tiene un peso molecular de 5.000 a 500.000 es seleccionado de entre polímeros de polivinilpirrolidona, de peso molecular de 5.000 a 300.000, polímeros de alcohol polivinílico, polímeros de acetato de vinilo, y copolímeros de los anteriores; moléculas con una estructura anillo, en las que la estructura anillo está unida químicamente a un grupo vinilo polimerizable, para formar un polímero de vinilo; alcohol polivinílico en el que el grupo alcohol está unido químicamente a un grupo vinilo polimerizable, para formar polímero de alcohol polivinílico, molécula con un grupo ácido carboxílico C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> unido químicamente a un grupo vinilo polimerizable, para formar polímero de vinilo, copolímero que es una mezcla de los grupos descritos anteriormente, y mezclas de los grupos anteriores.

20 2.- Composición según la reivindicación 1, en la que el polímero mejora la viscosidad en al menos el 10% en relación a la misma composición sin polímero.

3.- Composición según la reivindicación 2, en la que el polímero mejora la viscosidad en al menos un 20%.

4.- Composición según la reivindicación 1, en la que la molécula con una estructura anillo tiene una estructura anillo de 5 o 6 miembros y el polímero de vinilo formado tiene un PM de 5.000 a 500.000.

25 5.- Composición según la reivindicación 4, en la que la molécula es seleccionada de entre benceno y derivados de benceno; moléculas en las que el anillo contiene al menos un átomo de nitrógeno unido químicamente a un grupo vinilo polimerizable; moléculas en las que el grupo anillo contiene al menos un átomo de oxígeno unido químicamente a un grupo vinilo polimerizable; y moléculas en las que el anillo contienen al menos un átomo de azufre unido químicamente a un grupo vinilo polimerizable.

30 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la molécula con un grupo carboxílico C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> es acetato de vinilo.

7. Composición según la reivindicación 6, en la que el copolímero, que es una mezcla de al menos dos grupos, comprende un copolímero de bloque de polivinilpirrolidona y acetato de vinilo.