

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 822**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/81** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07727877 .8**

96 Fecha de presentación: **05.04.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2012744**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.01.2009**

54 Título: **Nuevos compuestos catiónicos modificados hidrófobamente y composiciones para el cuidado personal de los mismos**

30 Prioridad:  
**04.05.2006 US 418508**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.08.2012**

73 Titular/es:  
**Unilever N.V.**  
**Weena 455**  
**3013 AL Rotterdam , NL**

72 Inventor/es:  
**CARNALI, Joseph Oreste;**  
**SHAH, Pravin;**  
**POLONKA, Jack y**  
**MADISON, Stephen Alan**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

**ES 2 386 822 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).

## DESCRIPCION

Nuevos compuestos catiónicos modificados hidrófobamente y composiciones para el cuidado personal de los mismos.

**Campo de la invención**

5 La presente invención está dirigida a nuevos polímeros catiónicos que tienen densidad de carga suficiente y están modificados de manera tal que interactúan directamente con agentes beneficiosos (por ejemplo, partículas modificadoras ópticas tales como mica o talco y aceites polares y no polares) sin la necesidad de interacción con tensioactivos aniónicos, para potenciar la deposición de las partículas. Los nuevos polímeros pueden usarse, por ejemplo, en composiciones para el cuidado personal (por ejemplo, pastillas, líquidos, cremas, lociones), particularmente en composiciones personales para arrastrado por lavado y retirado sin aclarar (pastillas o líquidos sin aclarar) para potenciar la deposición a partir de dichas composiciones.

**Antecedentes de la invención**

15 El uso de polímeros catiónicos para potenciar la deposición de partículas ha sido divulgado, por ejemplo, por los solicitantes. En diversas solicitudes en tramitación de los solicitantes (por ejemplo, Publicación de la Patente de EE.UU. No. 2005/0227882 de Tsur y otros; Publicación No. 2005/0233916 de Polonka y otros), por ejemplo, los solicitantes divulgan composiciones que comprenden polímero catiónico como parte de un sistema de deposición para el suministro de partículas que proporciona beneficios ópticos. Sin embargo, en estas solicitudes, los polímeros catiónicos interactúan con tensioactivo aniónico para formar un precipitado o para coacervarlo, lo cual potencia la deposición de partículas.

20 En las Publicaciones de EE.UU. Nos. 2007/0212323 y 2007/0231245 ambas de Polonka y otros, el "sistema de deposición" (polímero catiónico/tensioactivo aniónico) se forma individualmente sobre las partículas a depositar. Las partículas así "recubiertas" interactúan con el aire para formar una estructura de espuma espumosa y las partículas son depositadas predominantemente a partir de la espuma en uso. Sin embargo, la química del sistema de deposición individual, depende todavía de la interacción del tensioactivo aniónico con las partículas catiónicas. Ninguna de las referencias anteriores divulgan los nuevos polímeros modificados de la invención o el uso de estos polímeros catiónicos modificados hidrófobamente para interactuar directamente con el agente beneficioso (por ejemplo, partículas de agente beneficioso), sin necesidad de tensioactivo aniónico como parte del sistema de deposición, para potenciar la deposición del agente beneficioso. Los agentes beneficiosos con los cuales los compuestos catiónicos modificados hidrófobamente pueden reaccionar, pueden incluir, en principio, emulsiones de silicona o aceites hasta un grado tal que la emulsión que está negativamente cargada de modo natural, reaccione con el compuesto catiónico para potenciar la deposición.

35 La Patente WO 2004/103327 divulga una composición de tintes que comprende, en un medio apropiado, al menos un precursor de tinte, y al menos un copolímero de bloque anfifílico dispersable en agua o soluble en agua que comprende al menos un bloque hidrófobo sin una cadena grasa de más de 8 átomos de carbono, representando el bloque o bloques hidrófilos al menos el 30% en peso de los copolímeros de bloque de óxido de etileno y de óxido de propileno, copolímeros de bloque que comprenden unidades uretano y unidades siloxano.

La Patente EP 1 524 279 divulga composiciones de látex de polímero en emulsión insoluble en agua, las cuales muestran excelentes capacidades de absorción de agua.

40 La Solicitud de EE.UU. No. 2004/0223993 de Clapp y otros, divulga la modificación hidrófoba directa de partículas, pero no los polímeros catiónicos modificados hidrófobamente de la invención. La Patente de EE.UU. No. 6.780.826 de Zhang divulga la deposición de partículas en base a la geometría de la partícula.

45 En una referencia titulada "Effects of low-level substitution on conditioning properties of cationic cellulosic polymers in shampoo systems", Jornal of Cosmectic Science, vol. 55, págs. S195-S205, (2004), T.V. Drovetskaya y otros divulgan polímeros de hidroxietilcelulosa cuaternizados que tienen carácter hidrófobo debido a la inserción de grupos dimetil dodecil amonio sobre la cadena principal de celulosa. El producto se conoce comercialmente como Polymer SL<sup>®</sup>. La substitución catiónica se logra con injertos de trimetil amonio.

50 En el Polymer SL<sup>®</sup>, el grado de substitución catiónica se fija como de 0,2, lo cual significa que uno de cada cinco unidades de anhidroglucosa contiene un injerto cuaternizado. Esta proporción de catión modificado corresponde al 1% de nitrógeno. Puesto que el peso molecular de la unidad repetida para una cadena principal de celulosa con esta proporción de injertos catiónicos es aproximadamente de 300, este material tiene una densidad de carga catiónica de 0,7 mili-equivalentes por gramo. Los polímeros del objeto de la invención tiene una densidad de carga  $\geq 2$  meq/g, preferiblemente  $\geq 2,5$  meq/g, más preferiblemente  $\geq 4$  meq/g.

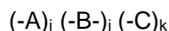
55 Zhao y otros, de la Chinese Academy of Sciences, han publicado un artículo titulado "Syntheses and Flocculation Properties of Poly (dialkyl dimethyl ammonium chloride – vinyl trimethoxysilane) and poly (diallyl dimethyl ammonium chloride-acrylamide-vinyl trimethoxysilane)" en el Journal of Applied Polymer Sciences, vol. 84, págs. 335-342, (2002).

5 Zhao divulga el uso de polímeros como floculantes para el tratamiento del agua. Los polímeros usan proporciones relativamente bajas de hidrófobo (menos de 10% en moles comparados con los de la invención en la que los presentes autores usan 10% en moles y más), puesto que se dice que proporciones superiores conducen a la insolubilidad. Además, Zhao no expone o sugiere el uso de polímeros catiónicos modificados hidrófobamente en composiciones para el cuidado personal, sino únicamente está relacionado con floculantes para el tratamiento del agua. No se divulgan composiciones de lavado personal que comprendan tensioactivo de limpieza (con al menos 5% de tensioactivo) y/o agentes beneficiosos (por ejemplo, partículas modificadoras ópticas; o emulsiones), o que el polímero catiónico modificado potencie la deposición de partículas (incluso en la ausencia de compuestos aniónicos específicos).

### **Breve resumen de la invención**

10 De manera inesperada, los solicitantes han encontrado nuevos polímeros catiónicos modificados hidrófobamente que tienen una densidad de carga que supera aproximadamente 2 mili-equivalentes por gramo. Los nuevos polímeros pueden usarse, por ejemplo, para potenciar la deposición de agentes beneficiosos en composiciones de limpieza para el cuidado personal que comprenden al menos aproximadamente 5% de tensioactivo.

15 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de lavado personal de acuerdo con la reivindicación 1. La composición de lavado personal comprende (a) 0,5 a 85% en peso de un tensioactivo de limpieza; (b) 0,1 a 10% en peso de un agente beneficioso modificador óptico; (c) 0,01 a 5% en peso de una estructura que tiene:



20 en la que el co-monómero A representa una unidad de repetición catiónica definida como poseedora de una o más cargas catiónicas dentro del intervalo de pH de 4 a 10; el co-monómero B representa una unidad de repetición insoluble en agua (por insoluble en agua se entiende que tiene una solubilidad en agua que es menor del 0,1%), no cargada, que consiste en o bien una porción hidrófoba que es parte de la cadena principal del co-monómero y o bien que posee un grupo colgante hidrófobo unido a la cadena principal cuya porción hidrófoba se define como que tiene desde 3 hasta 20 grupos alquilenos de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> (preferiblemente metileno), y desde 1 a 3 grupos alquilos de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> (preferiblemente metilo) y/o un grupo colgante unido a la cadena principal, de manera tal que el número de carbonos alcanos equivalentes (EACN) del grupo colgante es  $\geq 4$ ; y el co-monómero C representa una unidad de repetición elegida con el fin de modificar la solubilidad del polímero en su conjunto; en la que los índices i, j, y k representan el número de veces que la unidad de monómero respectivo se repite en la cadena del polímero, con la condición de que la relación  $j/i$  es desde 0,01 a 0,4 y que la relación  $k/i$  es desde aproximadamente 0,0 hasta aproximadamente 0,5; en la que la densidad de carga catiónica del co-monómero A es  $\geq 3$  meq/g; y/o la densidad de carga del polímero entero es  $\geq 2$ .

Igualmente, en la presente invención se describen unas composiciones de limpieza para el cuidado personal que comprenden:

(1) 0,5 a 85%, preferiblemente 5 a 75% en peso de tensioactivo de limpieza (es decir, tensioactivo que proporciona detergencia);

35 (2) 0,1 a 10% en peso, preferiblemente 1 a 9% en peso de agente beneficioso; y

(3) 0,01 a 5%, preferiblemente 0,05 a 3% en peso del terpolímero soluble en agua descrito anteriormente, excepto que, en las composiciones de esta realización de la invención, la relación  $j/i$  puede ser más amplia, es decir, 0,01 a 0,4 en lugar de 0,1 a 0,4.

40 Estos y otros aspectos, características y ventajas resultarán evidentes para los expertos normales en la técnica a partir de la lectura de la descripción detallada siguiente y de las reivindicaciones adjuntas. A fin de evitar dudas, cualquier característica de un aspecto de la presente invención puede usarse en cualquier otro aspecto de la invención. Es de indicar que los ejemplos dados en la descripción más adelante están destinados a clarificar la invención y no están destinados a limitar la invención a dichos ejemplos *per se*. Al margen de en los ejemplos experimentales, o cuando se indique de otra forma, todos los números que expresan cantidades de ingredientes o condiciones de reacción usados en la presente invención, se han de entender como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". De manera similar, todos los porcentajes son porcentajes en peso/peso de la composición total salvo que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos expresados en el formato "desde x hasta y" se entiende que incluyen x e y. Cuando para una característica específica se describen múltiples intervalos preferidos en el formato "desde x hasta y", se entiende que están igualmente contemplados todos los intervalos que combinan los diferentes puntos finales. Cuando se usa el término "comprende" en la memoria descriptiva o las reivindicaciones, no está destinado a excluir ningún término, etapa o característica no específicamente citados. Todas las temperaturas están en grados Celsius (°C) salvo que se especifique de otra forma. Todas las mediciones están en unidades SI salvo que se especifique de otra forma.

### **Descripción detallada de la invención**

55 La presente invención se refiere a una nueva composición de lavado personal que comprende nuevos polímeros catiónicos que tienen tanto una densidad de carga suficientemente grande (definida por el co-monómero A que tiene

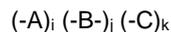
una densidad de carga de  $\geq 3$  mili-equivalentes por gramo, y/o el polímero entero que tienen una densidad de carga de  $> 2,0$ , preferiblemente  $> 2,5$  mili-equivalentes por gramo) y modificación hidrófoba suficiente (definida por un co-monómero B que tiene un grupo colgante cuyo número de carbonos alcanos equivalentes (EACN) es  $\geq 4$  y presente en una proporción tal que la relación de monómero B a monómero A (relación de  $j/i$ ) se encuentra dentro del intervalo de desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 0,4) para, por ejemplo, potenciar la deposición de agentes beneficiosos en composiciones. Es importante señalar que el polímero resultante debe ser todavía soluble en agua.

Los nuevos polímeros catiónicos modificados hidrófobamente tal como se han definido anteriormente, se estima que son capaces de interactuar directamente con el agente beneficioso (independientemente de si están o no formulados con tensioactivo aniónico) para potenciar la deposición de los agentes. Mientras que la técnica anterior ha contemplado el uso del polímero catiónico para interactuar con el tensioactivo aniónico y ayudar a la deposición de la partícula; o contemplado la modificación hidrófoba de partículas del agente beneficioso por sí mismas para potenciar la deposición de partículas, hasta donde alcanza el conocimiento del solicitante, la técnica nunca ha contemplado la modificación directa de un polímero catiónico con alta densidad de carga, o indicado el efecto de dicho polímero sobre la deposición del agente beneficioso (por ejemplo, en composiciones para uso personal).

Igualmente, en la presente invención se describe un procedimiento para potenciar la deposición de agentes beneficiosos, particularmente aquellos que proporcionan un beneficio óptico, que comprende la formulación de una composición que comprende al menos aproximadamente 5% de tensioactivo, agente beneficioso y el polímero catiónico definido.

La invención se establece más particularmente más adelante.

Más específicamente, la composición para lavado personal comprende 0,01 hasta 5% en peso de un nuevo terpolímero que tiene la estructura general:



en la que el co-monómero A es una unidad de repetición catiónica que posee una o más cargas catiónicas cuando se mide a un pH de 4 a 10;

en la que el co-monómero B es una unidad de repetición insoluble en agua (solubilidad en agua menor del 0,1%), no cargada, que comprende al menos una porción hidrófoba que es parte de la cadena principal del co-monómero cuya porción hidrófoba se define como que comprende 3 hasta 20 grupos alquilenos de  $C_1$  a  $C_3$ , preferiblemente de  $C_1$  y desde 1 a 3 grupos alquilos de  $C_1$  a  $C_3$ , preferiblemente de  $C_1$  y/o un grupo colgante unido a la cadena principal, de manera tal que el número de carbonos alcanos equivalentes (EACN) del grupo colgante es  $\geq 4$ ;

en la que el co-monómero C es una unidad de repetición seleccionada con el fin de modificar la solubilidad (preferiblemente hacerle más soluble en agua) del polímero en su conjunto;

en la que  $i$ ,  $j$ , y  $k$  representan el número de veces que cada monómero respectivo se repite en la cadena del polímero, con la condición de que la relación de  $j/i$  es desde 0,01 a 0,4 y que la relación de  $k/i$  es desde 0,0 hasta 0,5 y de manera tal que la suma de  $i + j + k$  entra dentro del amplio intervalo de 100 (P.mol. - 10.000) hasta 20.000 (P.mol. -  $10^6$ ).

Es un aspecto importante de la invención el que el polímero catiónico modificado tenga tanto suficiente densidad de carga como de modificación hidrófoba con el fin de proporcionar una deposición química (por ejemplo, a través de la interacción del catiónico modificado y del agente beneficioso) para el agente beneficioso (por ejemplo, partículas, emulsiones) el cual pudiera estar presente en composiciones en las cuales puede usarse el polímero catiónico modificado.

De acuerdo con ello, preferiblemente la densidad de carga catiónica del co-monómero A debería ser de  $\geq 3$  mili-equivalentes de carga por gramo de unidades de monómero, más preferiblemente  $\geq 4$  meq/g, más preferiblemente  $\geq 5$  meq/g e incluso más preferiblemente  $\geq 6$  meq/g; y/o la densidad del polímero entero debería ser  $\geq 2$ , preferiblemente  $> 2,5$  meq/g de polímero.

Preferiblemente, el polímero se elige de manera tal que la relación de  $i$  (que representa el monómero A) a  $i + j + k$  proporcione una densidad de carga  $\geq 2$ , preferiblemente  $\geq 2,5$  meq/g por polímero total.

Preferiblemente, el polímero se elige igualmente de manera tal que la unidad de repetición B tenga una cadena lateral colgante que porte un EACN de al menos 4, más preferiblemente de al menos 8, lo más preferiblemente de al menos 10. Como un límite superior, la cadena colgante debería tener de manera deseable un EACN de 18 o menor, puesto que las cadenas con EACN superiores son difíciles de copolimerizar y volverían insoluble al polímero resultante.

El concepto de número de carbonos alcanos equivalentes fue introducido por L. Cash y otros, en "The application of low interfacial tension scaling rules to binary hydrocarbon mixtures", Journal of Colloid and Interface Science, vol. 59,

págs. 39-44, (1977). La tensión interfacial del agua con mezclas de aceites fueron correlacionadas por estos autores usando el EACN para describir la mezcla de aceite como sigue:  $EACN = X_A \text{ de } EACN_A + X_B \text{ de } EACN_B$ . En donde  $X_A$  y  $X_B$  son las fracciones en moles del componente aceite A y B, respectivamente, estando descrito cada aceite por un EACN individual. Este EACN se describe a su vez como el número de carbonos en el segmento lineal, más largo, que puede ser identificado en un aceite cíclico o no lineal. El concepto de EACN es una forma conveniente para comparar aceites lineales y no lineales en cuanto a su interacción con el agua.

Preferiblemente además, el copolímero se elige y la naturaleza de B se selecciona de manera tal que dicha relación de  $j$  a  $i$  entra dentro del intervalo de 0,01 a 0,4 (teniendo en cuenta que el polímero resultante debe ser aún soluble en agua).

El copolímero puede seleccionarse adicionalmente de manera tal que la unidad de repetición C reemplace parcialmente la unidad B con el fin de hacer más soluble en agua al polímero.

En una realización preferida, la suma de  $i + j + k$  corresponde al polímero que tiene peso molecular dentro del intervalo de 10.000 a 2.000.000.

El co-monómero C (controla la solubilidad dependiendo de la hidrofobicidad que se establece a través del co-monómero B) y, en una realización, la relación de  $k/i$ , puede ser cero de manera efectiva. En otra realización preferida, C se elige de manera que tenga una funcionalidad amina. Se estima que la funcionalidad amina puede promover el pegado/unión de péptidos con las proteínas/aminoácidos de la piel y, en consecuencia, mejorarla substancialmente.

Los monómeros catiónicos que corresponden a la unidad de repetición A pueden elegirse, por ejemplo, a partir de una lista que incluye cloruro de 2-acriloxietil trimetil amonio (AETAC), cloruro de metacriloxietil trimetil amonio (METAC), cloruro de dimetil dialil amonio (DMAAC), cloruro de acrilamidopropil trimetil amonio (APTAC), cloruro de metacrilamidopropil trimetil amonio (MAPTAC), y vinil imidazol metil cuaternizado.

Los monómeros hidrófobos que corresponden a la unidad de repetición B más adelante pueden elegirse, por ejemplo, a partir de una lista que incluye n-dodecil metacrilamida (DMA), n-(n-octadecil acrilamida) (ODA), y n-terc-octilacrilamida (tOA) y otros. El EACN de de los grupos colgantes de estos co-monómeros son DMA = 12, ODA = 8, y tOA = 4.

Los co-monómeros que corresponden a la unidad de repetición C más adelante pueden elegirse a partir de cualquiera de los monómeros solubles en agua que contienen grupos funcionales amino primario, secundario o terciario, incluyendo amidas e imidas, así como alcoholes. Dichos co-monómeros incluyen acrilamida, metacrilamida, dimetilacrilamida, isopropilacrilamida, acrililglicinamida, metacrililglicinamida, vinil oxazolidona, vinil metiloxazolidona, vinil pirrolidona, y alcohol vinílico.

Los polímeros de la invención pueden usarse en composiciones para el cuidado personal (por ejemplo, pastillas, líquido, cremas, etc.), especialmente composiciones para el lavado personal para retirar sin aclarado (por ejemplo, pastillas, líquidos) en las cuales los nuevos copolímeros de la invención potencian la deposición de agentes beneficiosos, por ejemplo, partículas de agente beneficioso óptico. Un ejemplo de dicha composición es:

(1) 0,5 a 85%, preferiblemente 3 a 80%, más preferiblemente 5 a 75% en peso de un tensoactivo de limpieza (es decir, tensoactivo que proporciona detergencia);

(2) 0,1 a 10% en peso, preferiblemente 1 a 9% en peso de un agente beneficioso modificador óptico; y

(3) 0,01 a 5%, preferiblemente 0,05 a 3% en peso de un terpolímero soluble en agua (por soluble en agua se entiende que tiene solubilidad superior al 0,1% en agua) que tiene la estructura indicada anteriormente y tal como se ha definido anteriormente.

#### Tensioactivos

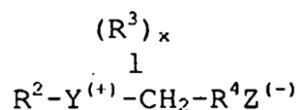
El tensioactivo puede ser cualquiera de los miles de tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos zwitteriónicos, tensioactivos catiónicos y mezclas libremente tal como son bien conocidos en la técnica.

Los tensioactivos aniónicos incluyen, pero sin ciertamente estar limitados a ellos, sulfato alifático, sulfonato alifático (por ejemplo, sulfonato o disulfonato de  $C_8$  a  $C_{22}$ ), sulfonato aromático (por ejemplo, alquil benceno sulfonato), alquil sulfocinatos, alquil y acil tauratos, alquil y acil sarcosinatos, sulfoacetatos, alquil fosfatos, carboxilatos, isetionatos, etc.

#### Tensioactivos zwitteriónicos y anfóteros

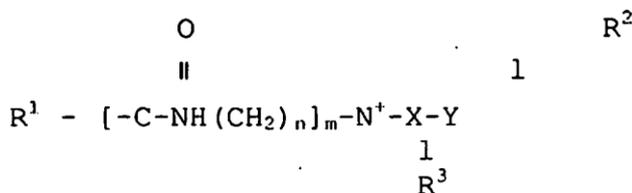
Los tensioactivos zwitteriónicos están ejemplificados por aquellos que pueden describirse de manera amplia como derivados de compuestos de amonio, fosfonio, y sulfonio cuaternarios alifáticos, en los cuales los radicales alifáticos pueden ser de cadena recta o ramificada, y en los que uno de los sustituyentes alifáticos contienen desde aproxi-

madamente 8 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo aniónico, por ejemplo, carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato, o fosfonato. Una fórmula general para estos compuestos es:



5 En la que R<sup>2</sup> contiene un radical alquilo, alquenilo, o hidroxi alquilo de desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, desde 0 hasta aproximadamente 10 restos de óxido de etileno y desde 0 hasta aproximadamente 1 resto glicerilo; Y está seleccionado entre el grupo que consiste en átomos de nitrógeno, fósforo, y azufre; R<sup>3</sup> es un grupo alquilo o monohidroxialquilo que contiene aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3 átomos de carbono; X es 1 cuando Y es un átomo de azufre, y 2 cuando Y es un átomo de nitrógeno o fósforo (obsérvese que cuando X es 2, los grupos R<sup>3</sup> están unidos a Y mediante dos enlaces diferentes); R<sup>4</sup> es un alquileo o hidroxialquileo de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono y Z es un radical  
10 seleccionado entre el grupo que consiste en grupos carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato, y fosfato.

15 Los detergentes anfóteros que pueden usarse en la presente invención incluyen al menos un grupo ácido. Este puede ser un grupo de ácido carboxílico o ácido sulfónico. Incluyen nitrógeno cuaternario y, en consecuencia, son amidoácidos cuaternarios. Generalmente, suelen incluir un grupo alquilo o alquenilo de 7 a 18 átomos de carbono. Usualmente están de acuerdo con la fórmula estructural general:



en la que R<sup>3</sup> es alquilo o alquenilo de 7 a 18 átomos de carbono;

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son cada uno independientemente alquilo, hidroxialquilo o carboxialquilo de 1 a 3 átomos de carbono;

n es 2 a 4;

20 m es 0 a 1;

X es alquileo de 1 a 3 átomos de carbono opcionalmente substituido con hidroxilo, e

Y es -CO<sub>2</sub>- o -SO<sub>3</sub>-.

#### Tensioactivos no iónicos

25 El no iónico que puede usarse incluye en particular los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo alcoholes, ácidos, amidas o alquil fenoles alifáticos con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno bien solo o bien con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)fenoles- óxido de etileno, los productos de condensación de alcoholes alifáticos(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>) primarios o secundarios lineales o ramificados con óxido de etileno, y productos formados mediante la condensación de óxido de etileno con los productos de reacción de óxido de propileno y  
30 etilenodiamina. Otros de los denominados compuestos detergentes no iónicos incluyen óxidos de amina terciarios de cadena larga, óxidos de fosfina terciarios de cadena larga y dialquil sulfóxidos.

El no iónico puede igualmente ser una azúcar amida, tal como un polisacárido amida. Específicamente, el tensioactivo puede ser una de las lactobionamidas descritas en la Patente de EE.UU. No. 5.389.279 de Au y otros, o puede ser una de las azúcar amidas descritas en la Patente de EE.UU. No. 5.009.814 de Kelkenberg.

35 Otros tensioactivos que pueden usarse se encuentran descritos en la Patente de EE.UU. No. 3.723.325 de Parran Jr. y tensioactivos no iónicos alquil polisacáridos tales como los divulgados en la Patente de EE.UU. No. 4.565.647 de Lenado.

40 Realmente, los nuevos copolímeros de la invención pueden introducir flexibilidad en la formulación. Es decir, por ejemplo, el sistema de deposición no depende de la inclusión del tensioactivo aniónico puesto que catiónico modificado, de alta densidad de carga, interactúa con el agente beneficioso para formar el sistema de deposición en lugar de requerir un sistema de deposición de polímero catiónico/tensioactivo aniónico. A su vez, esto permite, por ejemplo, usar tensioactivos mucho más suaves en lugar de basarse generalmente en tensioactivos aniónicos más ásperos (ásperos sobre la piel).

Agente beneficioso

El agente beneficioso puede ser, en principio, cualquier resto cargado negativamente que reaccione con el polímero catiónico modificado hidrófobamente. Este puede incluir, por ejemplo, emulsiones de siliconas o aceites.

5 En una realización preferida, el agente beneficioso es un modificador óptico que puede elegirse a partir materiales orgánicos e inorgánicos, coloreados y no coloreados.

10 Entre los materiales que pueden usarse se incluyen: pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos y cargas tales como óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro coloreado, óxido/hidróxido/hidrato de cromo, alúmina, óxido de circonio, sulfato de bario, silicatos, polímeros naturales/alcaloides (incluyendo derivados), polietileno, polipropileno, nilón, azul ultramar, carbonatos alcalinotérreos. Los materiales pueden ser materiales en láminas tales como talco, sericita, mica, mica sintética, substrato en láminas recubiertos con moléculas orgánicas e inorgánicas, oxiclورو de bismuto, sulfato de bario. La partícula puede estar compuesta de diversos materiales (de tipo tintes, lacas, aportadores de tonalidades). Las lacas son, por ejemplo, tintes con hidróxido de aluminio para ayudar a unir al sólido. El color puede generarse mediante fluorescencia, absorción o iridiscencia. Es decir, el color de los materiales modificadores se genera a través de medios ópticos en lugar de, por ejemplo, medios químicos.

15 Igualmente, en la presente invención se describe un procedimiento de potenciación de la deposición de partículas, particularmente partículas modificadoras ópticas, usando los nuevos polímeros modificados hidrófobamente de la invención.

**Ejemplos**

El procedimiento de polimerización de la invención puede describirse tal como se establece a continuación.

20 Los polímeros catiónicos modificados hidrófobamente son sintetizados mediante la copolimerización de X moles de un monómero catiónico con Y moles de monómero hidrófobo en un disolvente alcohólico. En la presente invención, las fracciones  $X/(X + Y)$  e  $Y/(X + Y)$  designan la fracción molar de monómeros catiónicos e hidrófobos, respectivamente, en el material de suministro. El disolvente alcohólico fue una mezcla de etanol y metanol, seleccionada de manera que fuera un buen disolvente para ambos monómeros catiónico e hidrófobo, y contenía 5-20% p/p de agua debido al hecho de que los monómeros catiónicos usados se agregaron como soluciones acuosas concentradas. Los monómeros y el disolvente se cargaron dentro de un matraz de fondo redondo y de la solución se eliminó el aire mediante purgado con nitrógeno durante treinta minutos. A partir de ese momento, se inició la polimerización mediante la adición del iniciador y calentamiento bajo reflujo usando una manta de calefacción y un condensador enfriado con agua. El iniciador se usó en una proporción de 0,01-0,5 gramos por cada cien gramos de monómero y se dosificó de manera creciente en intervalos de tiempo espaciados por igual dependiendo de la vida media del iniciador y del tiempo total de la polimerización. Al final de la polimerización, el volumen de la mezcla de reacción se redujo hasta aproximadamente  $\frac{1}{2}$  por evaporación del alcohol bajo una corriente de nitrógeno y, a continuación, se diluyó con agua. El disolvente, iniciador y monómero sin reaccionar se eliminaron mediante diálisis de la mezcla de reacción frente a agua destilada/desionizada usando una membrana de diálisis Spectra/Por 3<sup>®</sup> con un corte de peso molecular de 3500. A continuación, el agua se eliminó mediante criodesecación, proporcionado el copolímero en forma de un polvo fino. La composición del producto de copolímero real se determinó mediante espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H de una solución en D<sub>2</sub>O.

Medición de la deposición usando el ensayo de ángulo de contacto

40 Modificación del ángulo de contacto del agua sobre vidrio: Se limpiaron portaobjetos de microscopio de vidrio mediante agitación durante quince minutos en ácido nítrico al 70% caliente y, a continuación, se lavaron extensamente en agua destilada-desionizada para proporcionar un substrato que posee un ángulo de contacto cero con respecto al agua. A continuación, los portaobjetos se sumergieron durante un periodo de sesenta segundos en una solución acuosa al 0,1% del polímero a ensayar. Después de la inmersión, los portaobjetos se retiraron de la solución y se lavaron en agua destilada-desionizada corriente durante diez minutos sobre cada lado. Este protocolo de lavado se repitió durante un total de tres ciclos y, a continuación, los portaobjetos se secaron con un paño absorbente de calidad óptica. A continuación, los portaobjetos se montaron sobre un goniómetro de ángulo de contacto Rame Hart y se aplicó una gotita de agua usando una micro-jeringuilla. El ángulo de contacto que la gotita formó con el substrato de vidrio se leyó mediante un microscopio frente a una escala transportadora. La medición se repitió sobre cinco gotitas, usando una gotita nueva sobre una porción diferente del substrato para cada determinación. A continuación, se registró el valor promedio.

**Ejemplos 1-5: Preparación de diversos polímeros de vinilo**

55 Ejemplo 1: Relación 90/10 en moles de suministro de cloruro de dimetil dialil amonio (DMDAAC)/N-terc-octil acrilamida (tOA). Se cargó un matraz de tres bocas de 50 ml con 45 milimoles de DMDAAC (P.mol. 161,6, 11,19 g de una solución acuosa al 65%) y 5 milimoles de tOA (P.mol.183,3, 0,9165 g disueltos en 10 ml de metanol). Se agregó una cantidad adicional de 10 ml de metanol, conteniendo etanol al 4%, para elevar el punto de ebullición del disolvente (P.ebull. de MeOH = 60°C y P.ebull. de EtOH = 76°C). Al matraz se conectó un condensador y se purgó con nitrógeno seco durante treinta minutos. A continuación, se aplicó una manta calefactora y la mezcla se calentó a reflujo

(68°C). El iniciador usado fue 2,2'-azobisisobutiro nitrilo disuelto en MeOH en una proporción de 0,3% p/p en base a los monómeros. En este caso, se disolvieron 36,3 mg (0,003 x (11,19 + 0,9165)) en 10 ml de metanol y se agregaron a la mezcla en reflujo en partes alícuotas iguales cada 7 horas. La reacción se terminó después de 72 horas y el producto se aisló tal como se ha descrito anteriormente. La relación molar de co-monómero en el producto final, determinada mediante RMN-<sup>1</sup>H, era de 86/14 de DMDAAC/tOA.

Ejemplo 2: Relación 88/12 en moles de suministro de cloruro de dimetil dialil amonio (DMDAAC)/N-terc-octil acrilamida (tOA). Se cargó un matraz de tres bocas de 50 ml con 44 milimoles de DMDAAC (P.mol. 161,6, 10,95 g de una solución acuosa al 65%) y 6 milimoles de tOA (P.mol.183,3, 1,0974 g disueltos en 10 ml de metanol). Se agregó una cantidad adicional de 10 ml de metanol, conteniendo etanol al 4%, para elevar el punto de ebullición del disolvente (P.ebull. de MeOH = 60°C y P.ebull. de EtOH = 76°C). Al matraz se conectó un condensador y se purgó con nitrógeno seco durante treinta minutos. A continuación, se aplicó una manta calefactora y la mezcla se calentó a reflujo (68°C). El iniciador usado fue 2,2'-azobisisobutiro nitrilo disuelto en MeOH en una proporción de 0,25% p/p en base a los monómeros. En este caso, se disolvieron 30 mg (0,0025 x (10,95 + 1,0974)) en 10 ml de metanol y se agregaron a la mezcla en reflujo en partes alícuotas iguales cada 7 horas. La reacción se terminó después de 72 horas y el producto se aisló tal como se ha descrito anteriormente. La relación molar de co-monómero en el producto final, determinada mediante RMN-<sup>1</sup>H, era de 81/19 de DMDAAC/tOA.

Ejemplo 3: Relación 85/15 en moles de suministro de cloruro de dimetil dialil amonio (DMDAAC)/N-terc-octil acrilamida (tOA). Se cargó un matraz de tres bocas de 50 ml con 42,5 milimoles de DMDAAC (P.mol. 161,6, 10,56 g de una solución acuosa al 65%) y 7,5 milimoles de tOA (P.mol.183,3, 1,375 g disueltos en 10 ml de metanol). Se agregó una cantidad adicional de 10 ml de metanol, conteniendo etanol al 4%, para elevar el punto de ebullición del disolvente (P.ebull. de MeOH = 60°C y P.ebull. de EtOH = 76°C). Al matraz se conectó un condensador y se purgó con nitrógeno seco durante treinta minutos. A continuación, se aplicó una manta calefactora y la mezcla se calentó a reflujo (68°C). El iniciador usado fue 2,2'-azobisisobutiro nitrilo disuelto en MeOH en una proporción de 0,3% p/p en base a los monómeros. En este caso, se disolvieron 36 mg (0,003 x (10,56 + 1,0375)) en 10 ml de metanol y se agregaron a la mezcla en reflujo en partes alícuotas iguales cada 7 horas. La reacción se terminó después de 72 horas y el producto se aisló tal como se ha descrito anteriormente. La relación molar de co-monómero en el producto final, determinada mediante RMN-<sup>1</sup>H, era de 80/20 de DMDAAC/tOA.

Ejemplo 4: Relación 80/20 en moles de suministro de cloruro de dimetil dialil amonio (DMDAAC)/N-terc-octil acrilamida (tOA). Se cargó un matraz de tres bocas de 50 ml con 40 milimoles de DMDAAC (P.mol. 161,6, 9,945 g de una solución acuosa al 65%) y 10 milimoles de tOA (P.mol.183,3, 1,833 g disueltos en 10 ml de metanol). Se agregó una cantidad adicional de 10 ml de metanol, conteniendo etanol al 4%, para elevar el punto de ebullición del disolvente (P.ebull. de MeOH = 60°C y P.ebull. de EtOH = 76°C). Al matraz se conectó un condensador y se purgó con nitrógeno seco durante treinta minutos. A continuación, se aplicó una manta calefactora y la mezcla se calentó a reflujo (68°C). El iniciador usado fue 2,2'-azobisisobutiro nitrilo disuelto en MeOH en una proporción de 0,3% p/p en base a los monómeros. En este caso, se disolvieron 35,3 mg (0,003 x (9,945 + 1,833)) en 10 ml de metanol y se agregaron a la mezcla en reflujo en partes alícuotas iguales cada 7 horas. La reacción se terminó después de 72 horas y el producto se aisló tal como se ha descrito anteriormente. La relación molar de co-monómero en el producto final, determinada mediante RMN-<sup>1</sup>H, era de 70/30 de DMDAAC/tOA.

Ejemplo 5: Relación 90/10 en moles de suministro de cloruro de 2-acriloxietil trimetil amonio (EATAC)/n-dodecil metacrilamida (DMA). Se cargó un matraz de tres bocas de 50 ml con 45 milimoles de EATAC (P.mol. 193,6, 10,89 g de una solución acuosa al 80%) y 5 milimoles de DMA (P.mol. 253,4, 1,267 g disueltos en 10 ml de etanol). Se agregó una cantidad adicional de 10 ml de etanol (P.ebull. de EtOH = 76°C) y al matraz se conectó un condensador y se purgó con nitrógeno seco durante treinta minutos. A continuación, se aplicó una manta calefactora y la mezcla se calentó a reflujo (76°C). El iniciador usado fue 2,2'-azobisisobutiro nitrilo disuelto en etanol en una proporción de 0,3% p/p en base a los monómeros. En este caso, se disolvieron 36,5 mg (0,003 x (10,89 + 1,267)) en 10 ml de etanol y se agregaron a la mezcla en reflujo en partes alícuotas iguales cada 7 horas. La reacción se terminó después de 72 horas y el producto se aisló tal como se ha descrito anteriormente. La relación molar de co-monómero en el producto final, determinada mediante RMN-<sup>3</sup>H, era de 89/11 de AETAC/DMA.

Además de los polímeros de vinilo de los Ejemplos 1-5 sintetizados anteriormente, se obtuvieron igualmente una serie de polímeros de hidroxietil celulosa modificados hidrofólicamente como muestras procedentes de Amerchol Corporation (una subsidiaria de la Dow Company). El material designado como SoftCAT Polymer SK-M<sup>®</sup> ha sido descrito como un polímero de hidroxietil celulosa cuaternizado, de alta viscosidad, el cual ha sido substituido con grupos trimetil amonio. El porcentaje en peso de nitrógeno de este material se determinó que era del 1,1% y, suponiendo un promedio de 2,5 moles de óxido de etileno por anillo de anhidroglucosa, el grado de substitución catiónica puede estimarse en 0,22 con una densidad de carga catiónica de 0,8 miliequivalentes por gramo. Se dispuso de una hidroxietil celulosa modificada hidrofólicamente, designada como SK-MH<sup>®</sup>, con un porcentaje en peso de nitrógeno de 1,0% y consecuentemente el mismo grado de substitución y una densidad de carga de 0,7 miliequivalentes por gramo. De acuerdo con los fabricantes, el SoftCAT SK-M<sup>®</sup> contenía igualmente una baja proporción de substitución dimetildodecil amonio hidrofólica. Los solicitantes de la presente invención han usado la RMN-<sup>1</sup>H para estimar que la proporción de carga hidrofólica sobre este polímero corresponde a dos (2) unidades hidrofólicas por 100 anillos de anhidroglucosa. Ambos materiales son solubles en agua, pero ambos son igualmente altamente eficaces en el incremento de la viscosidad del agua.

Ejemplo de deposición – Ensayo del ángulo de contacto

La capacidad de los polímeros que constituyen la presente invención para mejorar la deposición de agentes beneficiosos para la piel se demostró usando el ensayo del ángulo de contacto descrito en el protocolo anterior.

Los resultados del ensayo de contacto se establecen la Tabla I a continuación:

5 Tabla I. Angulo de contacto de gotas de agua sobre portaobjetos de vidrio tratados con polímero

Polímero usado en el tratamiento (relación de suministro de comonomero)	Angulo de contacto, grados (promedio)
Merquat 100* (Comparativo)	13,2 ± 2,0
Ejemplo 1 (relación 90/10)	20,4 ± 2,0
Ejemplo 2 (relación 88/12)	27,4 ± 3,0
Ejemplo 3 (relación 85/15)	30,4 ± 2,0
Ejemplo 4 (relación 90/10)	18,5 ± 2,0
SK-M (Comparativo)	17,5 ± 2,0
SK-MH	21,8 ± 2,0
* Merquat 100 es un homopolímero de peso molecular 200.000 de cloruro de dimetil alil amonio (DMDAAC) fabricado por Nalco Corp.	

10 Los resultados de la Tabla I indican que los polímeros modificados sucesivamente más hidrófobos, Ejemplos 1=> 2 => 3, tienen una tendencia progresivamente mayor a incrementar el ángulo de contacto del agua sobre la superficie del vidrio. Dicho incremento está de acuerdo con el polímero que hidrofobiza la superficie del vidrio. El carácter ligeramente hidrófobo del SK-MH muestra no obstante la misma tendencia a incrementar el ángulo de contacto con respecto al SK-M.

Ejemplo de deposición – Cambio en los valores ópticos

15 Los polímeros de la presente invención se incorporaron dentro de pastillas de tocador correspondientes a la composición siguiente.

Ejemplo	6	7	8	9	10
Composición					
Laurato sódico	15	15	15	15	15
Dodecil sulfato sódico	2	2	2	2	2
Sacarosa	45	45	45	45	45
Maltodextrina	15	15	15	15	15
Polímero TCM (Mica recubierta de titanio)	5	5	5	5	5
Merquat 100* (Comparativo)	0,4				
Polímero del Ejemplo 1 (90/10 de DMDAAC/tOA)		0,4			

(Continuación)

Ejemplo	6	7	8	9	10
Polímero del Ejemplo 3 (85/15 de DMDAAC/TOA)			0,4		
SK-M (Comparativo)				0,4	
SK-MH					0,4
Agua hasta el resto					
* Merquat 100 es un homopolímero de peso molecular 200.000 de cloruro de dimetil alil amonio (DMDAAC) fabricado por Nalco Corp.					

5 La deposición de partículas de mica recubiertas con titanio (TCM) procedente de estas pastillas sobre la piel de cerdos se midió mediante un protocolo, el cual se resume tal como sigue a continuación. La piel de cerdo se obtuvo a partir de piel de hembra negra, de 3-5 meses de edad, parcialmente afeitada y dermatomizada a 1,5 mm. Cada pieza de piel midió 2,54 x 7,62 cm y se adhirió a una cartulina brillante. Se generó una espuma de aproximadamente 100 ml de volumen mediante mojado y frotado de la pastilla bajo agua corriente. La espuma se transfirió a la pieza de piel de cerdo y se trabajó sobre la piel durante 60 segundos antes de aclarar durante 30 segundos bajo agua corriente. La piel se dejó secar durante 1 hora antes de leer el cambio en la reflectividad de la piel con un bríllómetro (Novo-Gloss Statistical Gloss Meter).

10

Tabla II. Reflectividad de muestras de piel tratadas con espuma

Polímero usado en el tratamiento	% de cambio en el valor de reflectividad (promedio)	Delta L
Ejemplo 6 (Comparativo)	85	1,8
Ejemplo 7	93	4,8
Ejemplo 8	120	10,6
Ejemplo 9 (Comparativo)	24	0,2
Ejemplo 10	66	5,1

15 El nivel superior de reflectividad reportado con los polímeros modificados más hidrófobamente, Ejemplos 7 y 8 frente al Ejemplo Comparativo 6, indica que la modificación sirve para incrementar la proporción de deposición de partículas procedentes de las pastillas. De manera similar, el Ejemplo 10 proporciona un beneficio sobre el Ejemplo Comparativo 9.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de lavado personal que comprende (a) 0,5 a 85% en peso de un tensioactivo de limpieza,; (b) 0,1 a 10% en peso de un agente beneficioso modificador óptico; (c) 0,01 a 5% en peso de un polímero que tiene la estructura:



en la que el co-monómero A es una unidad de repetición catiónica que posee de una o más carga(s) catiónicas cuando se mide a pH 4 a 10;

10 en la que co-monómero B es una unidad de repetición insoluble en agua que comprende al menos una porción hidrófoba que es parte de la cadena principal del co-monómero cuya porción hidrófoba se define como que comprende 3 hasta 20 grupos alquilenos de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> y desde 1 hasta 3 grupos alquilos de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> y/o un grupo colgante unido a la cadena principal, de manera tal que el número de carbonos alcanos equivalentes (EACN) del grupo colgante es  $\geq 4$ ;

en la que el co-monómero C es una unidad de repetición seleccionada para modificar la solubilidad del polímero en su conjunto;

15 en la que i, j, y k representan el número de veces que cada monómero respectivo se repite en la cadena del polímero, con la condición de que la relación j/i es desde 0,01 a 0,4 y que la relación k/i es desde 0,0 hasta 0,5;

en la que la densidad de carga catiónica del co-monómero A es  $\geq 3$  meq/g; y/o la densidad de carga del polímero entero es  $\geq 2$ .

20 2. Una composición de lavado personal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el co-monómero B del polímero está elegido para que tenga un número de alcanos equivalentes (EACN) de  $\geq 8$ .

3. Una composición de lavado personal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el co-monómero C se usa para incrementar la solubilidad en agua del polímero resultante.

4. Una composición de lavado personal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la suma de los índices i, j, y k corresponde a un polímero cuyo peso molecular está dentro del intervalo de 10.000 a 2.000.000.

25 5. Una composición de lavado personal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la naturaleza del co-monómero A del polímero y la relación del índice i a la suma de i más k corresponde a una densidad de carga catiónica del polímero de al menos 2,5 miliequivalentes de carga por gramo de polímero.

30 6. Una composición de lavado personal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la naturaleza del co-monómero B del polímero y la relación del índice j a la suma de los índices i más j más k corresponde a un polímero que retiene una solubilidad en agua superior al 0,1%.

7. Una composición de lavado personal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el co-monómero C del polímero está elegido de manera que contenga una funcionalidad amina.

8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el agente beneficioso es una sustancia en partículas sólida.