

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 846**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/18** (2006.01)

**A61Q 5/02** (2006.01)

**A61Q 19/10** (2006.01)

**C08F 220/06** (2006.01)

**A61K 8/81** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2007 PCT/US2007/083866**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2008 WO08060909**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2007 E 07844936 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2097463**

54 Título: **Composiciones de baja irritación de copolímero acrílico y surfactante**

30 Prioridad:

**09.11.2006 US 558154**

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

**06.11.2019**

73 Titular/es:

**JOHNSON & JOHNSON CONSUMER INC.  
(100.0%)  
199 Grandview Road  
Skillman, NJ 08558, US**

72 Inventor/es:

**LIBRIZZI, JOSEPH J.;  
WALTERS, RUSSEL M.;  
FEVOLA, MICHAEL y  
TAMARESELVY, KRISHNAN**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 2 729 846 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**

Composiciones de baja irritación de copolímero acrílico y surfactante

**5 CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a composiciones que tienen características de baja irritación en combinación con una o más características adicionales, por ejemplo, una claridad relativamente alta, una formación de espuma relativamente alta, y/o combinaciones de las mismas, así como a métodos para elaborar y usar tales composiciones.

**DESCRIPCION DE LA TÉCNICA RELACIONADA**

Los detergentes sintéticos, como los surfactantes catiónicos, aniónicos, anfóteros y no iónicos, se usan ampliamente en una variedad de detergentes y composiciones de limpieza para impartir propiedades de limpieza a los mismos. Además, en ciertas composiciones (por ejemplo, las composiciones para el cuidado personal como champús, enjuagues, etc.), puede ser deseable usar combinaciones y niveles de surfactantes suficientes para lograr niveles relativamente altos de volumen de espuma y/o estabilidad de la espuma.

Sin embargo, como se reconoce en la técnica, los detergentes sintéticos tienden a ser irritantes para la piel y los ojos. Por tanto, a medida que se aumentan los niveles de tales detergentes en los intentos de aumentar las propiedades de limpieza y espumación asociadas con ciertas composiciones, la irritación asociada con tales composiciones también tiende a aumentar, haciéndolos indeseables para su uso en o cerca de la piel y/o los ojos.

Ciertos intentos de producir composiciones de limpieza más suaves han incluido la combinación de cantidades relativamente bajas de surfactantes aniónicos (que tienden a ser relativamente muy espumantes pero también relativamente altamente irritantes), con surfactantes relativamente menos irritantes, como surfactantes no iónicos y/o anfóteros. Ver, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 4.726.915. Otro enfoque para producir composiciones de limpieza suaves es asociar los surfactantes aniónicos con compuestos anfóteros o catiónicos para producir complejos surfactantes. Ver, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos N° 4.443.362; 4.726.915; 4,186,113; y 4.110.263. De manera desventajosa, las composiciones de limpieza suaves producidas mediante tales de ambos métodos tienden a sufrir de un rendimiento de espumación y limpieza relativamente pobres.

La US 5.004.557 divulga una composición de detergente líquida clara o translúcida que se puede verter a temperatura ambiente y proporciona anti-redeposición del suelo, rendimiento de limpieza mejorado, y control de la viscosidad, comprende del 1 al 60% de por lo menos un surfactante, hasta el 20% de un constructor de secuestro soluble en agua, del 0,1 al 2% de un agente activo seleccionado de homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico, y suficiente agua y otros aditivos para elaborar el 100% de dicha composición. La US 4.552.685 divulga composiciones acuosas que contienen un surfactante anfótero soluble en agua que se espesan eficazmente sin pérdida sustancial de la claridad mediante un espesante copolimérico de adición sintético sensible al pH como un copolímero de un alfa, beta ácido carboxílico etilénicamente insaturado (por ejemplo, ácido metacrílico), un extensor de cadena no iónica de un alfa, beta monómero etilénicamente insaturado (por ejemplo acrilato de etilo), y un éster de surfactante de vinilo no iónico (por ejemplo, metacrilato de nonilfenoxi(polietileneoxi)etilo).

Los solicitantes han reconocido además que para ciertos usos es deseable que las composiciones de limpieza sean relativamente claras. En particular, las composiciones claras a menudo se usan ventajosamente para proporcionar una indicación estética de pureza al consumidor. Sin embargo, los solicitantes han reconocido que el uso de varios ingredientes en limpiadores convencionales incluyendo, por ejemplo, espesantes poliméricos, tiende a dar como resultado composiciones turbias u opacas. Por tanto, no es fácilmente predecible qué combinaciones de polímeros, surfactantes y otros ingredientes opcionales puedan combinarse para crear composiciones que sean adecuadas para su uso como limpiadores y que también muestren una claridad alta.

Por consiguiente, los solicitantes han reconocido la necesidad de composiciones que no solo sean suaves para la piel y/o los ojos, sino que además muestren una claridad relativamente alta, propiedades de espuma deseables y/u otras propiedades estéticas deseables.

**SUMARIO DE LA INVENCION**

La presente invención proporciona composiciones de limpieza suaves y métodos para reducir la irritación asociada con una variedad de composiciones para el cuidado personal, tales composiciones y métodos superan las desventajas del estado de la técnica. En particular, de acuerdo con ciertas realizaciones preferidas de la presente invención, los solicitantes han descubierto ventajosamente que pueden usarse materiales de copolímero acrílico lineal no reticulado capaces de unir un surfactante a los mismos para producir composiciones para el cuidado personal que muestran una irritación sorprendentemente baja en la piel y/o los ojos. En ciertas realizaciones, las composiciones suaves de la presente invención muestran adicionalmente una claridad relativamente alta,

propiedades de alta formación de espuma/estabilidad de la espuma, y / o características de viscosidad únicas, en comparación con composiciones que comprenden materiales poliméricos comparables.

5 De acuerdo con un aspecto, la presente invención proporciona composiciones que comprenden un copolímero acrílico lineal no reticulado y por lo menos un surfactante seleccionado del grupo que consiste de surfactantes aniónicos, surfactantes anfóteros, surfactantes no iónicos y combinaciones de dos o más de los mismos.

10 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporcionan métodos para reducir la irritación asociada con una composición que comprende un surfactante aniónico, anfótero y/o no iónico, el método comprendiendo combinar un material de copolímero acrílico lineal no reticulado con por lo menos un surfactante seleccionados del grupo que consiste de surfactantes aniónicos, surfactantes anfóteros, y combinaciones de dos o más de los mismos.

15 De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporcionan métodos para limpiar una parte del cuerpo humano con irritación reducida para el mismo que comprende el paso de poner en contacto el cuerpo de un mamífero con una composición de irritación reducida que comprende un surfactante aniónico y/o anfótero y un material de copolímero acrílico lineal no reticulado.

## 20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La **Figura 1** es una representación gráfica de la capacidad relativa de los polímeros de una realización de la presente invención, un polímero de bajo peso molecular comparable, y un polímero de mayor peso molecular comparable, para asociar surfactantes al mismo.

25 La **Figura 2** es una representación gráfica de los datos de tensiometría idealizados asociados con la adición de surfactante aniónico a dos soluciones.

La **Figura 3** es una representación gráfica de los datos de tensiometría asociados con una composición de la presente invención.

## 30 DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Como se usa en la presente, el término polímero de "bajo peso molecular" se refiere a un polímero que tiene un número de peso molecular medio ( $M_n$ ) como se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrado con un poli(metil metacrilato) (PMMA) estándar de 100.000 o menos. En ciertas realizaciones preferidas, 35 los polímeros de bajo peso molecular son aquellos que tienen intervalos de peso molecular de 5.000 a 80.000  $M_n$ , más preferiblemente de 10.000 a 50.000  $M_n$ , y más preferiblemente entre 15.000 y 40.000  $M_n$ .

Los solicitantes han descubierto en la presente que las composiciones de la presente invención muestran una combinación única e inesperada de propiedades que incluyen una irritación relativamente baja, y que incluyen 40 preferiblemente tanto una irritación relativamente baja tanto como una claridad relativamente alta. En particular, con respecto a la irritación baja, los solicitantes han medido la eficiencia relativa en la unión del surfactante, C90, CMC Delta, TEP y TEP Delta (como se define en la presente) de las composiciones de la presente invención y han descubierto que tienden a ser significativamente mejor que la de las composiciones que comprenden polímeros comparables comercialmente disponibles que tienen un peso molecular relativamente alto, y por lo menos tan buena 45 como las composiciones que comprenden otros polímeros de bajo peso molecular. Por ejemplo, la Figura 1 es un gráfico 10 de la capacidad relativa de los polímeros de una realización de la presente invención (curva 11), un polímero de bajo peso molecular comparable (vendido bajo el nombre comercial "Inutec SP-1" por Oraffi, curva 12) y un polímero de peso molecular más alto comparable (vendido como Carbopol Aqua SF-1 por Noveon, curva 13), para asociar surfactantes al mismo. Dicha capacidad se midió calculando la CMC Delta asociada con el polímero y el surfactante usando la Prueba de Tensiometría de Titulación Directa, como se describe a continuación en donde la 50 CMC Delta más alta indica una asociación más alta del surfactante con el polímero, y la CMC Delta se representa como una función de la concentración del polímero para ilustrar la eficiencia relativa de los polímeros de la presente invención para asociar el surfactante. Como se ve en la Fig. 1, el polímero de la presente invención tiende a asociar el surfactante eficientemente a concentraciones relativamente bajas y, en particular, tiende a ser significativamente e 55 inesperadamente eficiente en la asociación del surfactante a concentraciones relativamente más altas en comparación con los materiales poliméricos comparativos mostrados.

Aunque los solicitantes no desean estar sujetos por o a ninguna teoría particular de funcionamiento, se cree que los materiales poliméricos adecuados para su uso en los presentes métodos actúan para reducir la irritación 60 asociada con las composiciones para el cuidado personal, por lo menos en parte, uniendo surfactante (moléculas surfactantes libres (sin unir) y/o, especialmente, micelas de surfactante libres (sin unir)) a las mismas para reducir la concentración de las micelas libres causantes de irritación disponibles en la composición para irritar la piel y/o los ojos. Es decir, los solicitantes han reconocido que las cantidades relativas de micelas libres de surfactante contenidas en una composición particular afectan la irritación relativa para la piel y/o los ojos asociada con esa 65 composición, en donde cantidades más altas de micelas libres tienden a causar niveles más altos de irritación y

niveles más bajos de micelas libres tienden a causar menos irritación. Uniendo surfactante y/o micelas de surfactante a los mismos, los materiales poliméricos reducen la concentración de micelas de surfactante sin unir en una composición y permiten que se añada una concentración de surfactante más alta a la composición antes de que se formen micelas libres y/o antes de que alcance un nivel particular de irritación. Este cambio deseable en la concentración de surfactante requerido antes de la formación de micelas libres se ilustra con más detalle en la Figura 2.

La Figura 2 es un gráfico 20 que muestra las curvas de datos de tensión superficial idealizadas asociadas con la adición de surfactante aniónico a dos composiciones, una composición que comprende un material polimérico de la presente invención y una composición libre de material polimérico comparable. La curva 21 muestra el cambio en la tensión superficial, medida mediante técnicas de tensiometría convencionales (ejemplos de las cuales se describen en la presente a continuación), de una composición libre de material polimérico a medida que se añaden niveles crecientes de surfactante aniónico a la misma. La curva 25 muestra el cambio en la tensión superficial de una composición que comprende material polimérico a medida que se añaden niveles crecientes de surfactante aniónico. En la curva 21, a medida que se añade surfactante a la solución, el surfactante tiende a poblar la interfaz líquido/aire, reduciendo por tanto la tensión superficial de la solución hasta que esencialmente se llena el área superficial completa. Después de este punto, en lo sucesivo la "concentración de micelas crítica (CMC)" del surfactante, punto 22, esencialmente todo el surfactante añadido a la composición forma micelas libres en solución, cuya formación no tiene un efecto apreciable sobre la tensión superficial de la solución, pero tiende a aumentar la irritación asociada con la composición. En comparación, como se muestra en la curva 25, a medida que se añade surfactante aniónico a una solución que comprende un material polimérico de la presente invención, el surfactante se alinea en la interfaz líquido/aire y se une al material polimérico hasta la CMC, punto 26, cambiado a una concentración de surfactante significativamente más alta en comparación con la curva 21, momento en el cual el surfactante añadido tiende a formar micelas libres.

A la luz de lo anterior, los solicitantes han reconocido que una medida de la eficacia de un material polimérico de bajo peso molecular particular en la unión del surfactante al mismo puede expresarse como la "CMC Delta" que se alcanza combinando el material polimérico con un surfactante aniónico para formar una composición de irritación reducida. Una "CMC Delta", como se usa en la presente, se define como el número obtenido: (a) determinando la CMC para: (i) una composición particular de la presente invención que comprende surfactante aniónico y material polimérico, y (ii) la "composición comparable" de la composición en (i), cuyos valores de CMC se determinan usando los procedimientos de Prueba de Tensiometría de Titulación Directa o inversa definidos en los ejemplos siguientes; y (b) restando el valor de CMC obtenido para la composición (ii) del valor obtenido para la composición (i). Como se usa en la presente, la "composición comparable" de una composición particular que comprende surfactante aniónico y material polimérico significa una composición que consiste de los mismos componentes en los mismos porcentajes en peso relativos que la composición de surfactante aniónico/material polimérico con la excepción de que el polímero de la composición de surfactante aniónico/material polimérico se reemplaza en la composición comparable con el mismo porcentaje en peso relativo de agua. Por ejemplo, la composición comparable para una composición de surfactante aniónico/material polimérico que consiste del 7% de surfactante aniónico, 15% de surfactante anfótero, 5% de polímero de bajo peso molecular, 5% de glicerina, y 68% de agua (en donde todos los porcentajes son en peso en base al peso total de la composición) es una composición que consiste del 7% de surfactante aniónico, 15% de surfactante anfótero, 5% de glicerina y 73% de agua. A modo de ejemplo adicional, la capacidad de un material polimérico particular para unir un surfactante particular al mismo de acuerdo con la presente invención también puede determinarse fácilmente midiendo los valores de CMC de una composición que comprende solo el material polimérico y el surfactante en solución (por ejemplo, 12% de surfactante/3% de polímero de bajo peso molecular/85% de agua) y una composición comparable que comprende solo el surfactante en solución (por ejemplo, 12% de surfactante/88% de agua) y restando este último del primero para obtener una CMC Delta.

Los solicitantes han descubierto ahora que las combinaciones de materiales de copolímero acrílico lineal no reticulados con surfactantes aniónicos, no iónicos y/o anfóteros, preferiblemente por lo menos un surfactante aniónico y/o anfótero, tienden a dar como resultado una CMC delta positiva significativa (y por tanto una reducción significativa en irritación) que es por lo menos tan buena, si no mejor que la CMC delta (y la reducción de la irritación) asociada con la adición de polímeros comparativos. En ciertas realizaciones, se prefiere seleccionar un material de copolímero acrílico lineal no reticulado para su uso en los presentes métodos, de tal manera que la CMC Delta medida usando la Prueba de Tensiometría de Titulación Inversa asociada con la composición de irritación reducida resultante sea un valor positivo. En ciertas realizaciones más preferidas, el material de copolímero acrílico lineal no reticulado se selecciona para lograr una composición de irritación reducida que tenga una CMC Delta medida usando la Prueba de Tensiometría de Titulación Inversa de aproximadamente +80 o más, más preferiblemente de aproximadamente +100 o más, incluso más preferiblemente de aproximadamente +120 o más, incluso más preferiblemente de aproximadamente +200 o más, e incluso más preferiblemente de aproximadamente +300 o más. En ciertas otras realizaciones preferidas, el polímero de copolímero acrílico lineal no reticulado para su uso en la presente invención es uno que da como resultado una CMC Delta medida usando la Prueba de Tensiometría de Titulación Inversa de aproximadamente +400 o más, más preferiblemente de aproximadamente +450 o más, incluso más preferiblemente de aproximadamente +500 o más, e incluso más preferiblemente de

aproximadamente +600 o más.

Los solicitantes han reconocido que el "valor TEP" asociado con una composición particular, valor que se mide convencionalmente mediante la Prueba de Permeabilidad Transepitelial ("Prueba TEP") según se expone en el Protocolo de Invitox Número 86 (mayo de 1994) y que se describe con más detalle en los ejemplos siguientes, tiene una correlación directa con la irritación de la piel y/o los ojos asociada con la composición. Más específicamente, un valor TEP más alto de una composición tiende a indicar menos irritación para la piel y los ojos asociados con la misma en comparación con una composición que tiene un valor TEP más bajo, cuya composición tiende a provocar niveles más altos de irritación en la piel y/o los ojos. Los solicitantes han reconocido que los presentes métodos son adecuados para producir composiciones para el cuidado personal que tienen valores TEP relativamente altos/menor irritación asociados con ellos. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, los presentes métodos producen composiciones que tienen un valor TEP de por lo menos aproximadamente 1,5 o más. En ciertas realizaciones más preferidas, la composición producida de acuerdo con los presentes métodos muestra un valor TEP de por lo menos aproximadamente 2 o más, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 2,5 o más, incluso más preferiblemente, por lo menos aproximadamente 3 o más, y aún más preferiblemente, por lo menos aproximadamente 3,5 o más. En ciertas realizaciones particularmente preferidas, los compuestos muestran un valor TEP de por lo menos aproximadamente 4,0 o más, e incluso más preferiblemente, aproximadamente 4,5 o más.

Además, para determinar cuándo, y para expresar el grado en que, una composición que comprende un surfactante aniónico y material polimérico producido mediante los presentes métodos muestra una irritación reducida en comparación con una composición comparable libre de material polimérico, los solicitantes definen en la presente el término "TEP Delta" de una composición de la presente invención como el valor obtenido: (a) midiendo los valores de TEP de: (i) la composición de la presente invención que comprende un agente surfactante aniónico y material polimérico y (ii) la composición comparable para tal composición; y (b) restando el valor TEP de la composición comparable del valor TEP para la composición de surfactante aniónico/material polimérico. Ciertas composiciones de irritación reducida preferidas de la presente invención incluyen aquellas que tienen un TEP Delta de por lo menos aproximadamente +0,5. Ciertas composiciones de irritación reducida más preferidas incluyen aquellas que tienen un TEP Delta de por lo menos aproximadamente +,75, y más preferiblemente de por lo menos aproximadamente +1. Ciertas composiciones de irritación reducida particularmente preferidas incluyen aquellas que tienen un TEP Delta que es por lo menos aproximadamente +1,2, más preferiblemente por lo menos aproximadamente +1,5, y más preferiblemente por lo menos aproximadamente +1,8.

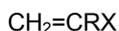
Como se ha indicado anteriormente, los solicitantes han descubierto que un cambio positivo en la CMC se correlaciona con un TEP más alto y una irritación más baja asociada con una composición. Por consiguiente, como se usa en la presente, el término "composición de irritación reducida" se refiere en general a una composición que comprende un surfactante aniónico y uno o más materiales poliméricos capaces de unir el surfactante a la misma, dicha composición tiene una CMC Delta positiva medida usando la Prueba de Tensiometría de Titulación Inversa y un valor TEP Delta positivo (es decir, la composición tiene un valor TEP más alto que su composición comparable), medido mediante el Protocolo de Invitox incorporado en la presente. Ciertas composiciones de irritación reducida preferidas muestran combinaciones de los valores de CMC Delta y de TEP Delta preferidos divulgados anteriormente (e incluyen cualquier combinación de valores preferidos, más preferidos, e incluso más preferidos de por lo menos una CMC Delta y por lo menos un TEP Delta).

Los solicitantes han reconocido además que la presente invención permite la producción de composiciones que muestran no solo una irritación reducida, sino también propiedades de claridad, reología y/o espumación deseables. En particular, los solicitantes han medido la claridad de las presentes composiciones (mediante la Prueba de Claridad que se describe en la presente a continuación, en donde un porcentaje de transmitancia más alto se refiere a una composición que es más clara que una composición que tiene un porcentaje de transmitancia más bajo) y la turbidez de las composiciones (mediante la Prueba de Turbidez que se describe en la presente a continuación, en donde un valor de NTU más bajo se relaciona con una composición que es más clara que una composición que tiene un valor de NTU más alto) y han descubierto inesperadamente que dichas composiciones tienen una claridad inesperada y relativamente alta en comparación con composiciones comparables que comprenden otros polímeros de bajo peso molecular y/o polímeros de alto peso molecular. Por ejemplo, los solicitantes han descubierto que, en ciertas realizaciones, las presentes composiciones muestran una claridad que es de hasta aproximadamente 2,6 veces o más que las composiciones comparables. En ciertas realizaciones preferidas, las presentes composiciones muestran una claridad medida mediante la Prueba de Claridad de por lo menos un 90% de transmitancia. En ciertas realizaciones más preferidas, las presentes composiciones muestran una claridad de por lo menos un 93% de transmitancia, más preferiblemente por lo menos un 95% de transmitancia, más preferiblemente por lo menos un 97% de transmitancia, y en ciertas realizaciones preferidas, por lo menos un 98%. En ciertas realizaciones, las presentes composiciones muestran una turbidez que es menor que 100 NTU, más preferiblemente menor que 50 NTU, más preferiblemente menor que 20 NTU, más preferiblemente menor que 10 NTU, y en ciertas realizaciones preferidas menor que 5 NTU.

Además, los solicitantes han descubierto que aunque ciertos polímeros de peso molecular más alto tienden a aumentar la viscosidad y el punto de rendimiento asociado con una composición a medida que se añade más

polímero, los polímeros de la presente invención tienden a tener un efecto relativamente pequeño sobre la reología de las composiciones a lo que se añaden. Por consiguiente, en ciertas realizaciones, pueden añadirse cantidades más altas de los presentes polímeros para reducir más significativamente la irritación sin producir una composición que sea demasiado viscosa para un uso personal eficaz.

5 El material polimérico para su uso en las presentes composiciones es preferiblemente una composición adecuada para asociar un agente surfactante aniónico y/o anfótero al mismo y es un copolímero acrílico lineal no reticulado que mitiga la irritación ocular y dérmica típicamente asociadas con los sistemas de surfactantes sin aumentar sustancialmente la acumulación de viscosidad. Los polímeros lineales no reticulados son preferiblemente de bajo peso molecular que tienen un número de peso molecular medio de 100.000 o menos como se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrado con un estándar de poli(metil metacrilato) (PMMA) (como se usa en la presente, a menos que se especifique lo contrario, todos los pesos moleculares medios numéricos ( $M_n$ ) se refieren al peso molecular medido de tal manera). El mitigante copolimérico se polimeriza a partir de por lo menos dos componentes monoméricos. El primer componente monomérico se selecciona de uno o más monómeros  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente insaturados que contienen por lo menos un grupo ácido carboxílico. Este grupo de ácido puede derivarse de monoácidos o diácidos, anhídridos de ácidos dicarboxílicos, monoésteres de diácidos, y sales de los mismos. El segundo componente monomérico se modifica hidrofóticamente (en relación con el primer componente monomérico) y se selecciona de uno o más monómeros no ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente insaturados que contienen un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , incluidos los ésteres de alquilos  $C_1$  a  $C_{10}$  lineales y ramificados de ácido (met)acrílico, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos  $C_1$  a  $C_{10}$  lineales y ramificados, y mezclas de los mismos. En un aspecto de la invención el segundo componente monomérico se representa por la fórmula:



25 en la que R es hidrógeno o metilo; X es  $-C(O)OR^1$  o  $-OC(O)R^2$ ;  $R^1$  es alquilo  $C_1$  a  $C_9$  lineal o ramificado; y  $R^2$  es hidrógeno o alquilo  $C_1$  a  $C_9$  lineal o ramificado. En otro aspecto de la invención,  $R^1$  y  $R^2$  son alquilo  $C_1$  a  $C_9$  lineal o ramificado y en un aspecto adicional  $R^1$  y  $R^2$  son alquilo  $C_2$  a  $C_5$  lineal o ramificado.

30 Los primeros componentes monoméricos ejemplares incluyen ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aconítico y mezclas de los mismos. Los segundos componentes monoméricos ejemplares incluyen (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, pivalato de vinilo, neodecanoato de vinilo, y mezclas de los mismos. Como se usa en la presente, se pretende que el término "ácido (met)acrílico" y "(met)acrilato" incluya los derivados metílicos correspondientes del ácido acrílico y el correspondiente acrilato de alquilo. Por ejemplo, el ácido "(met)acrílico" se refiere al ácido acrílico y/o ácido metacrílico y "(met)acrilato" se refiere a acrilato de alquilo y/o metacrílico de alquilo.

40 Los mitigantes de copolímero acrílico lineal no reticulado de la invención se pueden sintetizar mediante técnicas de polimerización de radicales libres conocidas en la técnica. En un aspecto de la invención, la cantidad del primer componente monomérico al segundo componente monomérico utilizado varía del 20:80% en peso al 50:50% en peso, en base al peso total de todos los monómeros en el medio de polimerización. En otro aspecto, la proporción en peso del primer componente monomérico al segundo componente monomérico es de aproximadamente el 35:65% en peso, y en un aspecto adicional, la proporción en peso del primer componente monomérico al segundo componente monomérico es de aproximadamente el 25:75% en peso, todo en base al peso total de todos los monómeros en el medio de polimerización.

50 En otro aspecto, se pueden usar técnicas de polimerización en emulsión para sintetizar los mitigantes de copolímero acrílico lineal no reticulado de la invención. En una polimerización en emulsión típica, se añade una mezcla de los monómeros divulgados con agitación de mezcla a una solución de surfactante emulsionante como, por ejemplo, un surfactante aniónico (por ejemplo, sulfatos de alcohol grasos o alquilsulfonatos), en una cantidad adecuada de agua, en un reactor adecuado, para preparar una emulsión de monómero. La emulsión se desoxigena por cualquier método conveniente, como por ejemplo mediante rociado con nitrógeno, y luego se inicia una reacción de polimerización añadiendo un catalizador de polimerización (iniciador) como persulfato de sodio, o cualquier otro catalizador de polimerización de adición adecuado, como es bien conocido en la técnica de polimerización en emulsión. El medio de polimerización se agita hasta que se completa la polimerización, típicamente durante un periodo en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 16 horas. La emulsión de monómero puede calentarse a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 95° C antes de la adición del iniciador, si se desea. El monómero sin reaccionar puede eliminarse mediante la adición de más catalizador, como es bien conocido en la técnica de polimerización en emulsión. El producto de emulsión de polímero resultante se puede descargar del reactor y envasarse para su almacenamiento o uso. Opcionalmente, pueden ajustarse el pH u otras características físicas y químicas de la emulsión antes de la descarga del reactor. Típicamente, la emulsión del producto tiene un contenido de sólidos total en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50% en peso. Típicamente, el contenido de polímero total (sólidos de polímero) de la emulsión del producto está en el intervalo de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 45% en peso, generalmente no más de aproximadamente el 35% en peso.

En un aspecto, el número de de peso molecular medio ( $M_n$ ) de los mitigantes copoliméricos lineales de la presente invención como se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada con un poli (metil metacrilato) (PMMA) estándar es de 100.000 o menos. En otro aspecto de la invención, el peso molecular varía entre 5.000 y 80.000  $M_n$ , en un aspecto adicional entre 10.000 y 50.000  $M_n$ , y en un aspecto adicional más entre 15.000 y 40.000  $M_n$ .

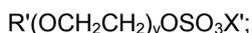
En un aspecto de la invención, los mitigantes copoliméricos lineales tienen una viscosidad de 500 mPa·s o menos (Brookfield RVT, 20 rpm, eje N° 1) a un 5% en peso de concentración de sólidos de polímero en agua desionizada y neutralizada a pH 7 con un 18% en peso de solución de NaOH. La viscosidad puede variar de 1 a 500 mPa·s en otro aspecto, de 10 a 250 mPa·s en un aspecto adicional, y de 15 a 150 mPa·s en otro aspecto adicional.

Cualquiera de una variedad de surfactantes aniónicos puede combinarse con un material polimérico de la presente invención para formar una composición de irritación reducida de acuerdo con las realizaciones preferidas de los presentes métodos. De acuerdo con ciertas realizaciones, los surfactantes aniónicos adecuados incluyen los seleccionados de las siguientes clases de surfactantes: alquil sulfatos, alquil éter sulfatos, alquil monogliceril éter sulfatos, alquil sulfonatos, alquilaril sulfonatos, alquil sulfosuccinatos, alquil éter sulfosuccinatos, alquil sulfosuccinatos, alquil amidosulfosuccinatos, alquil carboxilatos, alquil amidoetercarboxilatos, alquil succinatos, acil sarcosinatos grasos, acil aminoácidos grasos, acil tauratos grasos, alquil sulfoacetatos grasos, alquil fosfatos y mezclas de dos o más de los mismos. Los ejemplos de ciertos surfactantes aniónicos preferidos incluyen:

alquil sulfatos de la fórmula



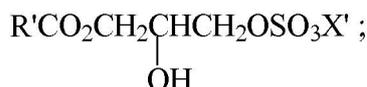
alquil éter sulfatos de la fórmula



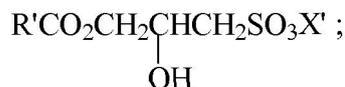
alquil monogliceril éter sulfatos de la fórmula



alquil monoglicérido sulfatos de la fórmula



alquil monoglicérido sulfonatos de la fórmula



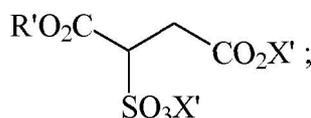
alquil sulfonatos de la fórmula



alquilaril sulfonatos de la fórmula

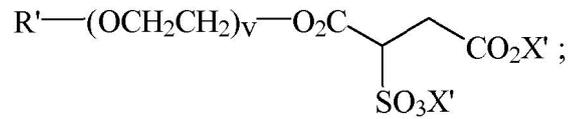


alquil sulfocinatos de la fórmula:



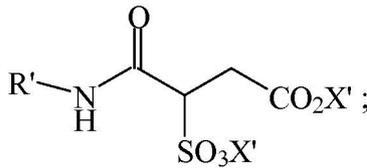
alquil éter sulfocinatos de la fórmula:

5



alquil sulfocinamatos de la fórmula:

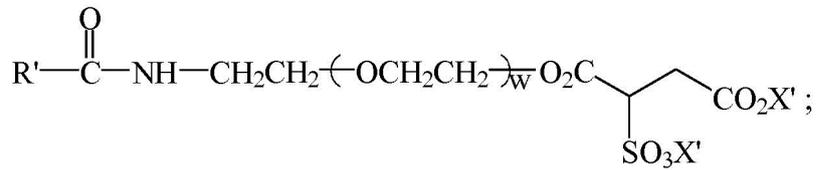
10



15

alquil amidosulfosuccinatos de la fórmula:

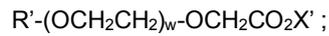
20



25

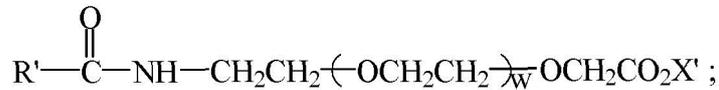
alquil carboxilatos de la fórmula:

30



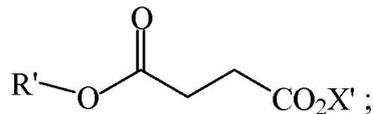
alquil amidoetercarboxilatos de la fórmula:

35



alquil succinatos de la fórmula:

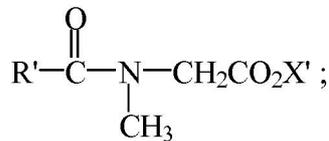
40



45

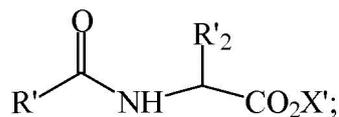
acil sarcosinatos grasos de la fórmula:

50



acil aminoácidos grasos de la fórmula:

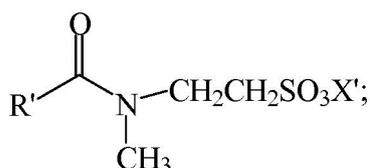
55



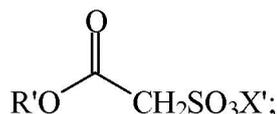
60

acil tauratos grasos de la fórmula:

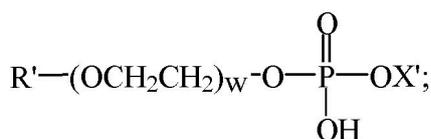
65



alquil sulfoacetatos grasos de la fórmula:



alquil fosfatos de la fórmula:



en donde

R' es un grupo alquilo que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 22, y preferiblemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 16 átomos de carbono,

R<sub>1</sub>' es un grupo alquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 18, y preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 14 átomos de carbono,

R<sub>2</sub>' es un sustituyente de un l-aminoácido natural o sintético,

X' se selecciona del grupo que consiste de iones de metales alcalinos, iones de metales alcalinotérreos, iones de amonio e iones de amonio sustituidos con de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 sustituyentes, cada uno de los sustituyentes puede ser igual o diferente y se seleccionan del grupo que consiste de grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y grupos hidroxialquilo que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono y

v es un número entero de 1 a 6;

w es un número entero de 0 a 20;

y mezclas de los mismos.

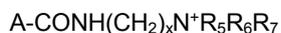
De acuerdo con ciertas realizaciones, el surfactante aniónico de la presente invención comprende preferiblemente uno o más alquil éter sulfatos, o mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones más preferidas, el surfactante aniónico de la presente invención comprende trideceth sulfato de sodio. El trideceth sulfato de sodio es la sal sódica del alcohol tridecil etoxilado sulfatado que se ajusta generalmente a la siguiente fórmula, C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OSO<sub>3</sub>Na, donde n tiene un valor entre 1 y 4, y está disponible comercialmente de Stepan Company de Northfield, Illinois, con el nombre comercial "Cedapal TD-403M".

Como se usa en la presente, el término "anfótero" significará: 1) moléculas que contienen sitios tanto ácidos como básicos como, por ejemplo, un aminoácido que contiene grupos funcionales tanto amino (básico) como ácidos (por ejemplo, ácido carboxílico, ácido); o 2) moléculas zwitteriónicas que poseen cargas tanto positivas como negativas dentro de la misma molécula. Las cargas de este último pueden ser o dependientes o independientes del pH de la composición. Los ejemplos de materiales zwitteriónicos incluyen, pero no están limitados a, alquil betaínas y amidoalquil betaínas. Los surfactantes anfóteros se divulgan en la presente sin un contraión. Un experto en la materia reconocerá fácilmente que bajo las condiciones de pH de las composiciones de la presente invención, los surfactantes anfóteros son o eléctricamente neutros por tener cargas positivas y negativas equilibradas, o tienen contraiones como contraiones de metales alcalinos, alcalinotérreos, o de amonio.

Los ejemplos de surfactantes anfóteros adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, anfocarboxilatos como alquilanfocarboxilatos (mono o di); alquil betaínas; amidoalquil betaínas;

amidoalquil sultainas; anfofosfatos; imidazolinas fosforiladas como fosfobetainas y pirofosfobetainas; carboxialquil alquil poliaminas; alquilimino-dipropionatos; alquilafoglicinatos (mono o di); alquilanfopropionatos (mono o di); ácidos N-alquil-β-aminopropiónicos; carboxilatos de alquilpoliamino; y mezclas de los mismos.

5 Los ejemplos de compuestos de anfocarboxilato adecuados incluyen los de la fórmula:



en la que

10 A es un grupo alquilo o alqueniilo que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 21, por ejemplo de aproximadamente 10 a aproximadamente 16 átomos de carbono;

15 x es un número entero de aproximadamente 2 a aproximadamente 6;

R<sub>5</sub> es hidrógeno o un grupo carboxialquilo que contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono;

20 R<sub>6</sub> es un grupo hidroxialquilo que contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono o es un grupo de la fórmula:

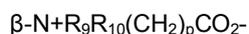


en la que

25 R<sub>8</sub> es un grupo alquilenilo que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono y n es 1 o 2; y

30 R<sub>7</sub> es un grupo carboxialquilo que contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono;

Los ejemplos de alquil betainas adecuadas incluyen aquellos compuestos de fórmula:



35 en la que

40 B es un grupo alquilo o alqueniilo que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22, por ejemplo, de aproximadamente 8 a aproximadamente 16 átomos de carbono;

R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son cada uno independientemente un grupo alquilo o hidroxialquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; y

45 p es 1 o 2.

Una betaina preferida para su uso en la presente invención es la lauril betaina, disponible comercialmente de Albright & Wilson, Ltd. de West Midlands, Reino Unido como "Empigen BB/J".

50 Los ejemplos de amidoalquil betainas adecuados incluyen aquellos compuestos de la fórmula:



en la que

55 D es un grupo alquilo o alqueniilo que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 21, por ejemplo de aproximadamente 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono;

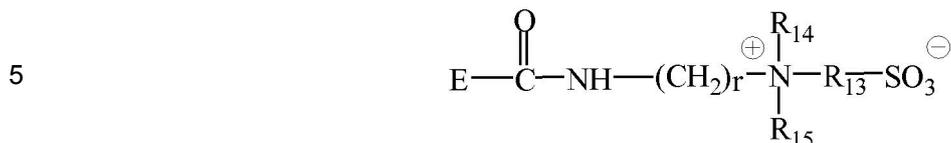
R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son cada uno independientemente un grupo alquilo o hidroxialquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono;

60 q es un número entero de aproximadamente 2 a aproximadamente 6; y m es 1 o 2.

Una amidoalquil betaina es cocamidopropil betaina, disponible comercialmente de Goldschmidt Chemical Corporation de Hopewell, Virginia bajo el nombre comercial de "Tegobetaine L7".

65

Los ejemplos de amidoalquil sultainas adecuados incluyen aquellos compuestos de la fórmula



en la que

10 E es un grupo alquilo o alquenilo que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 21, por ejemplo de aproximadamente 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono;

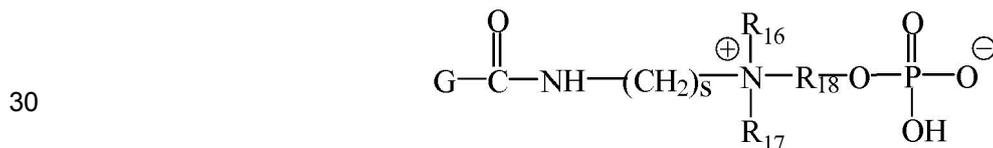
15 R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub> son cada uno independientemente un grupo alquilo, o hidroxialquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono;

r es un número entero de aproximadamente 2 a aproximadamente 6; y

20 R<sub>13</sub> es un grupo alquileo o hidroxialquileo que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono;

En una realización, la amidoalquil sultaina es cocamidopropil hidroxisultaina, disponible comercialmente de Rhone-Poulenc Inc. de Cranbury, New Jersey bajo el nombre comercial, "Mirataine CBS".

25 Los ejemplos de compuestos de anfóforo adecuados incluyen los de la fórmula:



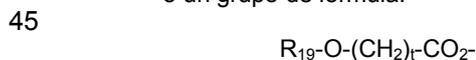
en la que

35 G es un grupo alquilo o alquenilo que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 21, por ejemplo, de aproximadamente 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono;

s es un número entero de aproximadamente 2 a aproximadamente 6;

40 R<sub>16</sub> es hidrógeno o un grupo carboxialquilo que contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono;

R<sub>17</sub> es un grupo hidroxialquilo que contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono o un grupo de fórmula:



en la que

50 R<sub>19</sub> es un grupo alquileo o hidroxialquileo que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono y

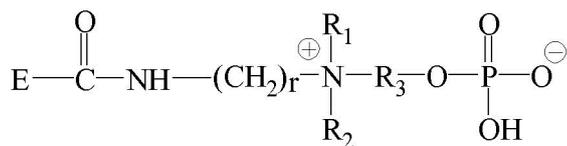
t es 1 o 2; y

55 R<sub>18</sub> es un grupo alquileo o hidroxialquileo que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono.

60 En una realización, los compuestos de anfóforo son lauroanfo PG-acetato fosfato de sodio, disponible comercialmente de Mona Industries de Paterson, New Jersey bajo el nombre comercial, "Monateric 1023", y los divulgados en la Patente de Estados Unidos 4.380.637.

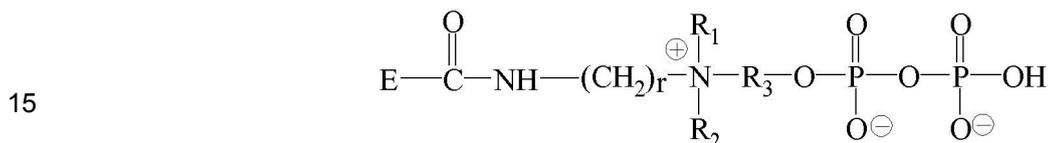
Los ejemplos de fosfobetainas adecuadas incluyen aquellos compuestos de la fórmula:

65



5 en la que E, r, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, son como se han definido anteriormente. En una realización, los compuestos de fosfobetaina son los divulgados en las Patentes de Estados Unidos N° 4.215.064, 4.617.414 y 4.233.192.

10 Los ejemplos de pirofosfobetainas adecuadas incluyen aquellos compuestos de la fórmula:



15 en la que E, r, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, son como se han definido anteriormente. En una realización, los compuestos de pirofosfobetaina son los divulgados en las Patentes de Estados Unidos N° 4.382.036, 4.372.869 y 4.617.414.

20 Los ejemplos de carboxialquil alquilpoliaminas adecuadas incluyen los de la fórmula:



25 en la que

I es un grupo alquilo o alqueniilo que contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22, por ejemplo de aproximadamente 8 a aproximadamente 16 átomos de carbono;

35 R<sub>22</sub> es un grupo carboxialquilo que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono;

R<sub>21</sub> es un grupo alquileo que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono y

40 u es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 4.

Puede usarse cualquier cantidad adecuada de material polimérico y surfactantes de acuerdo con la presente invención. La presente composición comprende del 0,1 al 4,5 por ciento en peso de material polimérico (en base a la cantidad activa de material polimérico en el peso total de la composición), más preferiblemente del 0,3 al 3,5 por ciento en peso de material polimérico, e incluso más preferiblemente del 0,5 al 2,5 por ciento en peso de material polimérico. En ciertas realizaciones preferidas, la presente composición comprende de más de cero a aproximadamente el 30 por ciento en peso de surfactante aniónico/anfótero (en base a la cantidad activa total de surfactante(s) aniónico y/o anfótero en el peso total de la composición). En ciertas realizaciones más preferidas, las composiciones comprenden de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 25 por ciento en peso de surfactante aniónico/anfótero, más preferiblemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25 por ciento en peso de surfactante aniónico/anfótero, e incluso más preferiblemente de aproximadamente el 9 a aproximadamente el 20 por ciento en peso de surfactante aniónico/anfótero.

El material polimérico y el surfactante aniónico/anfótero pueden combinarse de acuerdo con la presente invención mediante cualquier método convencional de combinación de dos o más fluidos. Por ejemplo, una o más composiciones que comprenden, que consisten esencialmente de, o que consisten de por lo menos un material polimérico y una o más composiciones que comprenden, que consisten esencialmente de, o que consisten de por lo menos un surfactante aniónico y/o anfótero pueden combinarse vertiendo mezclando, añadiendo gota a gota, pipeteando, bombeando y similares, una de las composiciones que comprende material polimérico o surfactante en o con la otra en cualquier orden usando cualquier equipo convencional, como una pala agitada mecánicamente, una paleta y similares. De acuerdo con ciertas realizaciones, el paso de combinación comprende combinar una composición que comprende un agente surfactante aniónico y/o anfótero en o con una composición que comprende material polimérico. De acuerdo con ciertas otras realizaciones, el paso de combinación comprende combinar una composición que comprende material polimérico en o con una composición que comprende un surfactante aniónico y/o anfótero.

65

Las composiciones de irritación reducida producidas, así como cualquier otra de las composiciones que comprenden material polimérico o surfactante aniónico y/o anfótero que se combinan en el paso de combinación de acuerdo con los presentes métodos, pueden comprender además cualquiera de una variedad de otros componentes, incluyendo de manera no exclusiva uno o más surfactantes no iónicos y/o catiónicos, agentes perléscentes u opacificantes, agentes espesantes, acondicionadores secundarios, humectantes, agentes quelantes y aditivos que mejoran el aspecto, la sensación y la fragancia de las composiciones, como colorantes, fragancias, conservantes, agentes de ajuste del pH y similares.

Para su uso en la presente invención son adecuados cualquiera de una variedad de surfactantes no iónicos. Los ejemplos de surfactantes no iónicos adecuados incluyen, pero no están limitados a, etoxilatos de ácidos o amidas de alcohol grasos, etoxilatos de monoglicéridos, etoxilatos de éster de sorbitán, alquil poliglicósidos, mezclas de los mismos, y similares. Ciertos surfactantes no iónicos preferidos incluyen derivados de polioxietileno de ésteres de polioliol, en los que el derivado de polioxietileno del éster de polioliol (1) deriva de (a) un ácido graso que contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22, y preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 14 átomos de carbono, y (b) un polioliol seleccionado de sorbitol, sorbitán, glucosa,  $\alpha$ -metil glucósido, poliglucosa que tiene una media de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 residuos de glucosa por molécula, glicerina, pentaeritritol y mezclas de los mismos, (2) contiene una media de aproximadamente 10 a unos 120, y preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 unidades de oxietileno; y (3) tiene una media de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 residuos de ácidos grasos por mol de derivado de polioxietileno de éster de polioliol. Los ejemplos de tales derivados de polioxietileno preferidos de ésteres de polioliol incluyen, pero no están limitados a, laurato de sorbitán PEG-80 y Polisorbato 20. El laurato de sorbitán PEG-80, que es un monoéster de sorbitán de ácido láurico etoxilado con una media de aproximadamente 80 moles de óxido de etileno, está disponible comercialmente de ICI Surfactants de Wilmington, Delaware con el nombre comercial "Atlas G-4280". El Polisorbato 20, que es el monoéster de laurato de una mezcla de sorbitol y anhídridos de sorbitol condensados con aproximadamente 20 moles de óxido de etileno, está disponible comercialmente de ICI Surfactants de Wilmington, Delaware con el nombre comercial "Tween 20".

Otra clase de surfactantes no iónicos adecuados incluye alquil glucósidos o poliglucósidos de cadena larga, que son los productos de condensación de (a) un alcohol de cadena larga que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 22, y preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 14 átomos de carbono, con (b) glucosa o un polímero que contiene glucosa. Los alquil glucósidos preferidos comprenden de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 residuos de glucosa por molécula de alquil glucósido. Un glucósido preferido es el decil glucósido, que es el producto de condensación del alcohol decílico con un polímero de glucosa y está disponible comercialmente de Henkel Corporation de Hoboken, New Jersey, con el nombre comercial "Plantaren 2000".

Cualquiera de una variedad de acondicionadores secundarios disponibles comercialmente, como siliconas volátiles, que imparten atributos adicionales, como brillo al cabello, son adecuados para su uso en esta invención. En una realización, el agente acondicionador de silicona volátil tiene un punto de ebullición a presión atmosférica menor que aproximadamente 220° C. El acondicionador de silicona volátil puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0 por ciento a aproximadamente el 3 por ciento, por ejemplo, de aproximadamente el 0,25 por ciento a aproximadamente el 2,5 por ciento o de aproximadamente el 0,5 por ciento a aproximadamente el 1,0 por ciento, en base al peso total de la composición. Ejemplos no exclusivos de siliconas volátiles adecuadas incluyen polidimetilsiloxano, polidimetilciclosiloxano, hexametildisiloxano, fluidos de ciclometicona como polidimetilciclosiloxano disponible comercialmente de Dow Corning Corporation de Midland, Michigan con el nombre comercial, "DC-345" y mezclas de los mismos, y preferiblemente incluyen fluidos de ciclometicona.

Para su uso en la presente invención son adecuados cualquiera de una variedad de humectantes comercialmente disponibles que son capaces de proporcionar propiedades de humectación y acondicionamiento a la composición de limpieza personal. El humectante puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0 por ciento a aproximadamente el 10 por ciento, por ejemplo, de aproximadamente el 0,5 por ciento a aproximadamente el 5 por ciento o de aproximadamente el 0,5 por ciento a aproximadamente el 3 por ciento, en base al peso total de la composición. Ejemplos no exclusivos de humectantes adecuados incluyen: 1) polioles líquidos solubles en agua seleccionados del grupo que comprende glicerina, propilenglicol, hexilenglicol, butilenglicol, dipropilenglicol y mezclas de los mismos; 2) polialquilenglicol de fórmula: HO-(R"O)<sub>b</sub>-H, en donde R" es un grupo alquileo que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono y b es un número entero de aproximadamente 2 a aproximadamente 10; 3) polietilenglicol éter de metil glucosa de fórmula CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub>-OH, donde c es un número entero de aproximadamente 5 a aproximadamente 25; 4) urea; y 5) mezclas de los mismos, siendo la glicerina el humectante preferido.

Los ejemplos de agentes quelantes adecuados incluyen aquellos que son capaces de proteger y preservar las composiciones de esta invención. Preferiblemente, el agente quelante es ácido etilendiamino tetracético ("EDTA"), y más preferiblemente es EDTA tetrasódico, disponible comercialmente de Dow Chemical Company de Midland, Michigan con el nombre comercial, "Versene 100XL" y está presente en una cantidad, en base al peso total de la composición, de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 0,5 por ciento o de aproximadamente el 0,05 por

ciento a aproximadamente el 0,25 por ciento.

Los conservantes adecuados incluyen Quaternium-15, disponible comercialmente como "Dowicil 200" de Dow Chemical Corporation de Midland, Michigan, y están presentes en la composición en una cantidad, en base al peso total de la composición, de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 0,2 por ciento o de aproximadamente el 0,05 por ciento a aproximadamente el 0,10 por ciento.

Los métodos de la presente invención pueden comprender además cualquiera de una variedad de pasos para mezclar o introducir uno o más de los componentes opcionales descritos anteriormente en la presente con o en una composición que comprende un material polimérico y/o un surfactante aniónico y/o anfótero ya sea antes, después, o simultáneamente con el paso de combinación descrito anteriormente. Aunque en ciertas realizaciones, el orden de mezclado no es crítico, es preferible, en otras realizaciones, pre-mezclar ciertos componentes, como la fragancia y el surfactante no iónico, antes de añadir tales componentes a una composición que comprende un material polimérico y/o un surfactante aniónico.

En ciertas realizaciones, las composiciones de irritación reducida producidas mediante la presente invención se usan preferiblemente como o en composiciones/productos para el cuidado personal. Como se usa en la presente, el término "cuidado personal" se refiere a composiciones/productos para su uso sobre o en el cuerpo con propósitos de cosmética/salud y similares. Por ejemplo, los productos para el cuidado personal incluyen, pero no están limitados a, productos para su uso en el cuidado de la piel, cuidado de bebés, cuidado oral, cuidado de heridas, protección sanitaria, limpieza, salud de la mujer, productos relacionados con el sueño, maquillaje, dermatología cosmética, cuidado de los ojos, cuidado de los oídos, cuidado de las uñas, depilatorios, cuidado del cabello, protección solar, anti-envejecimiento, anti-acné, y similares. Ejemplos de tipos de tales productos pueden incluir, pero no están limitados a, champús, enjuagues, baños, geles, lociones, cremas, toallitas y otros aplicadores, pañales, delineadores, tampones, vendas, cepillos de dientes, hilo dental, tiras dentales, dispositivos de microdermabrasión y similares. Como se ha expuesto anteriormente, los solicitantes han descubierto inesperadamente que los presentes métodos permiten la formulación de tales productos para el cuidado personal que tienen una irritación reducida para la piel y/o los ojos y opcionalmente otras combinaciones de estética deseable.

De acuerdo con ciertas otras realizaciones preferidas, la presente invención proporciona métodos para tratar y/o limpiar una parte del cuerpo, incluyendo la piel, el cabello, los dientes, la vagina y similares, preferiblemente la piel o el cabello, con una irritación reducida para los mismos que comprende el paso de poner en contacto el cuerpo de un mamífero con una composición de irritación reducida de la presente invención.

De acuerdo con la presente invención puede usarse cualquier medio convencional para poner en contacto el cuerpo, preferiblemente piel y/o cabello de mamíferos. En ciertas realizaciones preferidas, el paso de poner en contacto comprende aplicar una composición de irritación reducida de la presente invención a la piel humana y/o al cabello humano.

Los métodos de limpieza de la presente invención pueden comprender además cualquiera de una variedad de pasos opcionales adicionales asociados convencionalmente con la limpieza del cabello y la piel, que incluyen, por ejemplo pasos de enjabonar, enjuagar, y similares.

#### EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de ciertas realizaciones de la presente invención y no se pretende que sean limitativos de ninguna manera.

En los presentes métodos y en los Ejemplos siguientes se usan las siguientes pruebas de Permeabilidad Trans-Epitelial ("TEP"), Tensiometría, Mediciones  $M_n$  y  $C_{90}$ .

#### **Prueba de Permeabilidad Trans-Epitelial ("prueba TEP"):**

La irritación en los ojos y/o la piel esperada para una formulación determinada se mide de acuerdo con el Número de protocolo 86 de Invitox, el "Ensayo de Permeabilidad Trans-epitelial (TEP)" según se establece en el Número de protocolo 86 de Invitox (mayo de 1994). En general, el potencial de irritación ocular y/o cutánea de un producto puede evaluarse determinando su efecto sobre la permeabilidad de una capa celular, como se evalúa por la filtración de fluoresceína a través de la capa. Se cultivan hasta la confluencia monocapas de células de riñón canino Madin-Darby (MDCK) en insertos microporosos en una placa de 24 pocillos que contiene medio o tampón de ensayo en los pocillos inferiores. El potencial de irritación de un producto se evalúa midiendo el daño a la barrera de permeabilidad en la monocapa celular después de una exposición de 15 minutos a diluciones del producto. El daño a la barrera se evalúa por la cantidad de fluoresceína sódica que se filtró al pocillo inferior después de 30 minutos, como se determina espectrofotométricamente. La fuga de fluoresceína se representa en función de la concentración de material de prueba para determinar la EC50 (la concentración del material de prueba que provoca el 50% de la fuga de colorante máxima, es decir, el 50% de daño a la barrera de permeabilidad). Las puntuaciones más altas son

indicativas de fórmulas más suaves.

La exposición de una capa de células MDCK cultivadas en una membrana microporosa a una muestra de prueba es un modelo para el primer evento que tiene lugar cuando un irritante entra en contacto con el ojo. In vivo, las capas más externas del epitelio corneal forman una barrera selectivamente permeable debido a la presencia de uniones estrechas entre las células. Al exponerse a un irritante, las uniones estrechas se separan, eliminando de este modo la barrera de permeabilidad. El líquido se embebe en las capas subyacentes del epitelio y en el estroma, provocando que las láminas de colágeno se separen, lo que da como resultado opacidad. El ensayo TEP mide el efecto de un irritante sobre la ruptura de las uniones estrechas entre las células en una capa de células MDCK cultivadas en un inserto microporoso. El daño se evalúa espectrofotométricamente, midiendo la cantidad de colorante marcador (fluoresceína sódica) que se filtra a través de la capa celular y la membrana microporosa al pocillo inferior.

#### **Prueba de Titulación de Tensiometría:**

Un método bien conocido para medir la tensión superficial de las soluciones de surfactante es el método de la placa de Wilhelmy (Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Wiley & Sons, p 347). En el método, una placa se sumerge en un líquido y se mide la fuerza hacia abajo ejercida por el líquido sobre la placa. La tensión superficial del líquido puede luego determinarse en base a la fuerza sobre la placa y las dimensiones de la placa. También es bien sabido que midiendo la tensión superficial sobre un intervalo de concentraciones se puede determinar la concentración de micelas crítica (CMC).

Hay instrumentos del método de la placa de Wilhelmy comercialmente disponibles. En los siguientes ejemplos, se usa un Tensiómetro Kruss K12 (Kruss USA, Mathews, NC) con una placa de Wilhelmy de platino para determinar la tensión superficial de cada muestra sobre un intervalo de concentraciones. La prueba puede ejecutarse de manera directa o inversa. En cualquier caso, un recipiente de muestra contiene alguna solución inicial en la que la placa de Wilhelmy mide la tensión superficial. Luego se dosifica una segunda solución en el recipiente de muestra, se agita y luego se prueba nuevamente con la placa de Wilhelmy. La solución inicialmente en el recipiente de muestra antes de que comience la titulación, en la que se dosifica la segunda solución, se denominará en lo sucesivo solución inicial, y la solución que se dosifica en el recipiente de muestra durante la titulación se denominará en lo sucesivo solución de dosificación, de acuerdo con la convención usada pro Kruss USA.

En la titulación directa, la concentración de la solución inicial es más baja que la concentración de la solución de dosificación. Durante las pruebas de titulación directa, la solución inicial fue agua de grado HLPC (Fischer Scientific, NJ), sin surfactante. La solución de dosificación fue una solución de surfactante a asociar con el polímero y agua de grado HLPC (Fischer Scientific, NJ) con una concentración de 5750 mg/l de surfactante. Se preparó de antemano una solución madre grande, 4 l, de la solución de surfactante de dosificación; el surfactante se añadió al agua de grado HLPC (Fischer Scientific, NJ) a una concentración de 5750 mg/l.

Al comienzo de la titulación directa, se añadieron 30 ml de solución inicial al recipiente de muestra. Se midió la tensión superficial de esta solución inicial y luego se añadió un volumen de la solución de dosificación al recipiente de muestra. La solución se agitó durante por lo menos 5 minutos, antes de tomar las siguientes medidas de tensión superficial. Se añaden por lo menos cuarenta volúmenes de solución de dosificación y se mide la tensión superficial después de la adición. Todas las titulaciones se ejecutaron desde 0 mg/l hasta por lo menos 3500 mg/l de surfactante. Una ejecución de prueba de acuerdo con este procedimiento es referida aquí como una Prueba de Tensiometría de Titulación Directa.

Alternativamente, en la titulación inversa, la concentración de la solución inicial es más alta que la concentración de la solución de dosificación. Durante las pruebas de titulación inversa, la solución de dosificación es agua de grado HLPC (Fischer Scientific, NJ), sin agente surfactante, 0 mg/l. Las fórmulas de concentración total se diluyen con agua de grado HLPC (Fischer Scientific, NJ) hasta una dilución de aproximadamente el 5% en peso. Esta solución diluida al 5% se añade luego al recipiente de muestra y es la solución inicial. Se mide la tensión superficial de esta solución inicial y luego se añade un volumen de 30 ml de la solución de dosificación al recipiente de muestra. La solución se agitó durante por lo menos 5 minutos, antes de tomar las siguientes medidas de tensión superficial. Esta dosificación, agitación y luego la medición se repitió hasta que la dilución alcanzó por lo menos el 0,0008%. Una ejecución de prueba de acuerdo con este procedimiento es referida después aquí como una Prueba de Tensiometría de Titulación Inversa.

A partir de los datos de tensiometría brutos, se determinó la CMC para cada muestra de la siguiente manera. Primero, la ecuación para una línea horizontal se ajustó a la porción de los datos a altas concentraciones, es decir, concentraciones por encima del nadir de la gráfica y en la región donde la tensión superficial es esencialmente constante, como se muestra, por ejemplo, en la Figura 3 como la línea 31. Luego, la ecuación para una línea recta se ajusta a los datos a concentraciones más bajas que tienen una tensión superficial por encima de la línea horizontal derivada anteriormente, como se muestra, por ejemplo, en la Figura 3 como línea 32. La intersección de estas dos líneas/ecuaciones 33 se definió luego como la CMC para esa muestra.

**Mediciones de C<sub>90</sub>**

5 La C<sub>90</sub> atribuida a un polímero para asociar un surfactante al mismo se calcula como sigue. Se preparan  
 10 ocho composiciones que comprenden el polímero en agua de grado HPLC a concentraciones (en mg/l) de: 0, 50,  
 100, 175, 250, 375, 500 y 750. La CMC asociada con cada composición con un surfactante particular se calcula  
 mediante la Prueba de Titulación de Tensiometría Directa. La CMC delta para cada una de las composiciones que  
 comprenden polímero se calcula luego usando dichos datos. En base a tales datos de CMC Delta y/o representación  
 gráfica de las CMC Delta como una función de la concentración de polímero ajustada a una curva apropiada, se  
 determina la composición de polímero de concentración más baja que muestra un valor de CMC Delta que es el 90%  
 del valor de CMC Delta de la composición de polímero que tiene una concentración de 750 mg/l, y dicho valor de  
 concentración representa el valor de C<sub>90</sub> para dicha combinación de polímero y surfactante. Se hace referencia, por  
 ejemplo, al procedimiento en el Ejemplo 1.

**15 Determinación del Peso Molecular**

El número medio (M<sub>n</sub>) de las muestras de polímero se determina mediante el método GPC usando un  
 instrumento GPC de alta temperatura PL-220 fabricado por Polymer Laboratories. El instrumento está integrado con  
 un ordenador Compaq Dell OptiPlex GX270 con el software Waters Empower Pro LC/GPC. Se disuelven  
 20 aproximadamente 0,02 g de la muestra de polímero en 5 ml de dimetil actamida (DMAc), que contiene 250 ppm de  
 BHT y NaNO<sub>3</sub> 0,05 molar. La solución de la muestra de prueba se agita suavemente durante aproximadamente dos  
 horas y se filtra con un filtro de disco desechable de PTFE de 0,45 µm. Las condiciones cromatográficas son:

|    |                          |   |
|----|--------------------------|---|
| 25 | Fase móvil:              | DMAc, con 250 ppm de BHT y NaNO <sub>3</sub> 0,05 M, 70° C, 1,0 ml/min. |
|    | Tamaño de la muestra:    | 100 µl  |
|    | Conjunto de columnas:    | PLgel (Guard + 2 x Mixed-B), toda de 10 µm, en serie                    |
|    | Detector:                | Detector de índice de refracción  |
|    | Estándar de calibración: | PMMA  |

**30 EJEMPLO 1**

El siguiente ejemplo ilustra la eficiencia de ciertos polímeros de la presente invención para asociar el  
 surfactante a los mismos y reducir la irritación en comparación con los materiales poliméricos de peso molecular más  
 alto.

35 Se prepararon composiciones (E1-E5) que comprenden un copolímero acrílico lineal no reticulado derivado  
 de ácido metacrílico y acrilato de etilo, en donde la proporción de ácido metacrílico:acrilato de etilo es de  
 aproximadamente 25:75%, en base al peso total de todos los monómeros en el medio de polimerización y que tiene  
 un M<sub>n</sub> de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 40.000 de Noveon, Inc. ("Ex. 968") en agua, y  
 40 composiciones que comprenden comparables que no comprenden polímero (C1), polímeros de peso molecular más  
 alto (C2-C8), y un polímero de bajo peso molecular comparable (C9-C15) como se describe a continuación. Las  
 CMC, CMC Delta y CMC Delta/750 para cada composición con surfactante trideceth sulfato de sodio (TDES) se  
 calcularon usando la Prueba de Tensiometría de Titulación Directa como se describe en la presente y los resultados  
 se informan en la Tabla 2.

45

50

55

60

65

Tabla 1\*

| Nombre comercial                     | Nombre INCI        | E1    | E2    | E3    | E4    | E5    |
|--------------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ex. 968                              |                    | 0.010 | 0.025 | 0.035 | 0.050 | 0.075 |
| Solución de Hidróxido de sodio (20%) | Hidróxido de sodio | ---   | ---   | ---   | ---   | ---   |
| Agua DI                              | Agua DI            | Qs    | Qs    | Qs    | Qs    | Qs    |

| Nombre comercial                     | Nombre INCI             | C1                  | C2                  | C3                  | C4                  | C5                  | C6                  | C7                  | C8                  |
|--------------------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Carbopol AQUA SF1 (30%)              | Copolímero de acrilatos | ---                 | 0.005               | 0.010               | 0.015               | 0.025               | 0.0375              | 0.050               | 0.075               |
| Solución de Hidróxido de sodio (20%) | Hidróxido de sodio      | según sea necesario |
| Agua DI                              | Agua DI                 | Qs                  |

| Nombre comercial                     | Nombre INCI             | C9    | C10   | C11    | C12   | C13    | C14   | C15   |
|--------------------------------------|-------------------------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|
| Inutec SP-1                          | Inulín Lauril Carbamato | 0.005 | 0.010 | 0.0175 | 0.025 | 0.0375 | 0.050 | 0.075 |
| Solución de Hidróxido de sodio (20%) | Hidróxido de sodio      | ---   | ---   | ---    | ---   | ---    | ---   | ---   |
| Agua DI                              | Agua DI                 | Qs    | Qs    | Qs     | Qs    | Qs     | Qs    | qs    |

\* expresado en %p/p

Las composiciones de la Tabla 1 se prepararon como sigue: se añadió agua de grado HPLC (50,0 partes) a un vaso de precipitados. El polímero, si lo había, se añadió al agua con mezclado. Para las soluciones que contienen Carbopol Aqua SF-1, el pH de cada solución resultante se ajustó luego con una solución de Hidróxido de Sodio al 20% (según sea necesario) hasta obtener un pH final de aproximadamente 7.0. Luego se le añadió el resto del agua a la misma.

Las composiciones de la Tabla 1 se probaron para los valores de Concentración de Micelas Crítica (CMC) usando la Prueba de Tensiometría de Titulación Directa. Las CMC Delta para cada composición se calcularon en base a la CMC para la composición comparable C 1 y tales valores se representaron como una función de la concentración de polímero en la Figura 1 como una ilustración de la eficiencia de los polímeros para asociar el surfactante a los mismos (y reducir la irritación).

Tabla 2

| Ejemplos | Ex. 968<br>(mg/l) | CMC TDES<br>(mg/l) | $\Delta$ CMC TDES<br>(mg/l) | Eficiencia | $\Delta$ CMC/750<br>% |
|----------|-------------------|--------------------|-----------------------------|------------|-----------------------|
|          | 0                 | 136                | na                          | na         | na                    |
| E1       | 100               | 269                | 133                         | 1.3        | 35                    |
| E2       | 250               | 362                | 226                         | 0.9        | 59                    |
| E3       | 350               | 386                | 250                         | 0.7        | 66                    |
| E4       | 500               | 454                | 318                         | 0.6        | 83                    |

| (continuación) |                       |                    |                             |            |                       |     |
|----------------|-----------------------|--------------------|-----------------------------|------------|-----------------------|-----|
| Ejemplos       | Ex. 968<br>(mg/l)     | CMC TDES<br>(mg/l) | $\Delta$ CMC TDES<br>(mg/l) | Eficiencia | $\Delta$ CMC/750<br>% |     |
| 5              | E5                    | 750                | 517                         | 381        | 0.5                   | 100 |
| Ejemplos       | Aqua SF-1<br>(mg/l)   | CMC TDES<br>(mg/l) | $\Delta$ CMC TDES<br>(mg/l) | Eficiencia | $\Delta$ CMC/750<br>% |     |
|                | C1                    | 0                  | 136                         | na         | na                    | na  |
|                | C2                    | 50                 | 213                         | 77         | 1.5                   | 26  |
| 10             | C3                    | 100                | 291                         | 155        | 1.6                   | 52  |
|                | C4                    | 150                | 328                         | 192        | 1.3                   | 64  |
|                | C5                    | 250                | 410                         | 274        | 1.1                   | 92  |
| 15             | C6                    | 375                | 468                         | 332        | 0.9                   | 111 |
|                | C7                    | 500                | 431                         | 295        | 0.6                   | 99  |
|                | C8                    | 750                | 434                         | 298        | 0.4                   | 100 |
| Composición    | Inutec SP-1<br>(mg/l) | CMC TDES<br>(mg/l) | $\Delta$ CMC TDES<br>(mg/l) | Eficiencia | $\Delta$ CMC/750<br>% |     |
| 20             | C1                    | 0                  | 136                         | na         | na                    | na  |
|                | C9                    | 50                 | 182                         | 46         | 0.9                   | 7   |
|                | C10                   | 100                | 258                         | 122        | 1.2                   | 18  |
| 25             | C11                   | 175                | 370                         | 234        | 1.3                   | 34  |
|                | C12                   | 250                | 452                         | 316        | 1.3                   | 46  |
|                | C13                   | 375                | 595                         | 459        | 1.2                   | 66  |
|                | C14                   | 500                | 777                         | 641        | 1.3                   | 92  |
| 30             | C15                   | 750                | 830                         | 694        | 0.9                   | 100 |

También se muestra en la Tabla 2 para cada una de las composiciones la Eficiencia, que se define en la presente como la proporción de la CMC Delta (mg/l) con la concentración del polímero. La Eficiencia es una medida de cuanto surfactante asocia el polímero a una concentración dada.

Para evaluar mejor las diferencias entre los polímeros en cuanto a la eficiencia en función de la concentración de polímero también se muestra en la Tabla 2 el  $\Delta$ CMC/750, que se define en la presente como la proporción del  $\Delta$ CMC a una concentración particular con el  $\Delta$ CMC de una composición que tiene una concentración de polímero de 750 mg/l (100 veces para obtener un valor de %). El  $\Delta$ CMC/750 proporciona una métrica de la extensión a la que el polímero tiende a perder eficiencia a medida que aumenta la concentración del polímero. Por ejemplo, Aqua SF-1 alcanza un  $\Delta$ CMC/750 del 92% a una concentración de polímero de solo unos 250 mg/l, mientras que Inutec SP-1 no alcanza un  $\Delta$ CMC/750 del 92% hasta una concentración de polímero de aproximadamente 500 mg/l. Esto sugiere que mientras una concentración de polímero de Aqua SF-1 por encima de 250 mg/l tiende a proporcionar una asociación TDES adicional relativamente pequeña, el Inutec SP-1 es capaz de asociar cantidades relativamente significativas de surfactante adicional a concentraciones mayores que 500 mg/l. El "valor  $C_{90}$ " de una combinación de polímero y surfactante es la concentración de polímero más baja a la cual el  $\Delta$ CMC/750 de las composiciones que comprenden el polímero y el surfactante, como se mide mediante una Prueba de Tensiometría de Titulación Directa como se ha descrito en la presente con anterioridad, es igual al 90%. Como se muestra anteriormente, el valor de  $C_{90}$  asociado con el polímero SF-1 y TDES comparables es menor que aproximadamente 250 mg/l, mientras que el polímero Inutec SP-1 y TDES es mayor que aproximadamente 250 mg/l (aproximadamente 500 mg/l) y el valor de  $C_{90}$  asociado con el Ej. 968 y TDES es mayor que aproximadamente 250 mg/l (y mayor que aproximadamente 500 mg/l).

## EJEMPLO 2

El siguiente ejemplo ilustra la eficiencia de ciertos polímeros de la presente invención para asociar el surfactante a los mismos y reducir la irritación en comparación con otros materiales poliméricos de bajo peso molecular.

Se calcularon las CMC, CMC Delta, Eficiencia, CMC Delta /750 y  $C_{90}$  para las Composiciones (E1-5) y composiciones comparables que comprenden un copolímero de octadeceno/anhídrido maleico de bajo peso molecular designado "PA-18" con el surfactante cocamidopropil betaína (CAPB) usando la Prueba de Tensiometría de Titulación Directa como se describe a continuación y los resultados se muestran en la Tabla 3.

Las composiciones se probaron para determinar los valores de Concentración de Micelas Crítica (CMC) usando la Prueba de Tensiometría de Titulación Directa. Las CMC Delta para cada composición se calcularon en base a la CMC para la composición comparable C1.

5

Tabla 3

| Ejemplos | Ex. 968<br>(mg/l) | CMC CAPB<br>(mg/l) | $\Delta$ CMC CAPB<br>(mg/l) | Eficiencia | $\Delta$ CMC/750 CAPB<br>% |
|----------|-------------------|--------------------|-----------------------------|------------|----------------------------|
| C1       | 0                 |                    | na                          | na         | Na                         |
| E1       | 50                | 191                | 174                         | 3.5        | 6                          |
| E2       | 250               | 920                | 903                         | 3.6        | 34                         |
| E3       |                   |                    |                             |            |                            |
| E4       | 500               | 1522               | 1505                        | 3.0        | 56                         |
| E5       | 750               | 2698               | 2681                        | 3.6        | 100                        |

| Ejemplos | PA-18<br>(mg/l) | CMC CAPB<br>(mg/l) | $\Delta$ CMC CAPB<br>(mg/l) | Eficiencia | $\Delta$ CMC/750 CAPB<br>% |
|----------|-----------------|--------------------|-----------------------------|------------|----------------------------|
| C1       | 0               |                    | na                          | na         | Na                         |
| C16      | 50              | 309                | 254                         | 5.1        | 11                         |
| C17      | 250             | 1225               | 1128                        | 4.5        | 48                         |
| C18      | 350             | 1611               | 1481                        | 4.2        | 63                         |
| C19      | 500             | 2100               | 1905                        | 3.8        | 82                         |
| C20      | 750             | 2675               | 2333                        | 3.1        | 100                        |

10

15

20

25

30

Como se muestra en la Tabla 3, el valor de  $C_{90}$  asociado con el polímero Ex. 968 y CAPB es mayor que aproximadamente 250 mg/l (y mayor que 500 mg/l).

EJEMPLO 3

35

El siguiente ejemplo ilustra la claridad significativa asociada con las composiciones de ciertas realizaciones de la presente invención en comparación con otras composiciones comparables que comprenden otros materiales poliméricos de bajo peso molecular y materiales poliméricos de alto peso molecular.

40

Se prepararon la composición E6 de acuerdo con la presente invención y las composiciones comparativas C21-C23 y se midió la claridad para cada composición.

Tabla 4

| Nombre Comercial     | Nombre INCI                       | C21   | C22   | E6    | C23   |
|----------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                      |                                   | p/p % | p/p % | p/p % | p/p % |
| Cedepal TD-403 (30%) | Trideceth sulfato de sodio        | 9.00  | 9.00  | 9.00  | 9.00  |
| Tegobetaine L-7V     | Cocamidopropil betaína            | 9.00  | 9.00  | 9.00  | 9.00  |
| Merquat S            | Polyquaternium-7                  | 0.14  | 0.14  | 0.14  | 0.14  |
| Versene 100 XL       | EDTA Tetrasódico                  | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.10  |
| Aqua SF-1 (30%)      | Copolímero de acrilatos           | -     | 6.00  | -     | -     |
| Ex-968 (30%)         | Copolímero de acrilatos (Mw bajo) | -     | -     | 6.00  |       |
| Inutec SP-1          | Inulin Lauril Carbamato           | -     | -     | -     | 1.8   |
| NaOH al 20%          | Hidróxido de Sodio                | cs    | cs    | cs    | cs    |
| Agua desionizada     | Agua                              | cs    | cs    | cs    | cs    |

\*expresado en %p/p

45

50

55

60

65

Cada una de las composiciones de la Tabla 4 se preparó independientemente de la siguiente manera: Se añadió agua (50,0 partes) a un vaso de precipitados. Los siguientes ingredientes se añadieron luego al mismo independientemente con mezclado hasta que cada mezcla resultante respectiva fuera homogénea: Ex. 968, Aqua SF-1 o Inutec SP-1 (dependiendo del ejemplo), Cedepal TD403MF-D, Tegobetaine L7-V, Merquat S, Versene 100XL y Nipasept. El pH de la solución resultante se ajustó luego con una solución al 20% de ácido cítrico de solución de hidróxido de sodio hasta obtener un pH final de aproximadamente 6.3 a 6.6. Luego se le añadió el resto del agua.

Se midió la claridad de cada muestra mediante la prueba de claridad, cuyo procedimiento comprende preparar una muestra de células de 1 cm de la composición a medir, y medir el % de transmitancia de luz asociado con dicha muestra usando un espectrofotómetro Agilent 8453 UV-Visible con una celda de 1 cm a una longitud de onda de 800 nm. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

| <i>Ejemplo</i> | <i>Polímero añadido</i> | <i>Claridad (% de transmitancia)</i> |
|----------------|-------------------------|--------------------------------------|
| C21            | Sin polímero            | 99.1 ± 0.2                           |
| E6             | Ex-968                  | 98.8 ± 0.1                           |
| C22            | Aqua SF-1               | 88.3 ± 0.2                           |
| C23            | Inutec SP-1             | 37.1 ± 0.9                           |

## EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra adicionalmente la claridad asociada con las composiciones de la presente invención en comparación con composiciones comparables que comprenden otros polímeros de bajo peso molecular y/o polímeros de alto peso molecular.

Se midió la turbidez asociada con cinco productos de limpieza comerciales usando la prueba de turbidez de la siguiente manera: la turbidez de una composición que contenía surfactante se determinó en Unidades de Turbidez Nefelométricas (NTU) empleando un medidor de turbidez nefelométrica (Micro 100 Turbidimeter, HF Scientific, Inc.) con agua destilada (NTU = 0) como estándar. Seis viales con tapón de tornillo de medida (70 mm x 25 mm) se llenan casi hasta la parte superior con la muestra de prueba y se centrifugan a 100 rpm hasta que se eliminan todas las burbujas. Tras la centrifugación, cada vial de muestra se limpia con papel de seda para eliminar cualquier mancha antes de colocarlo en el medidor de turbidez. La muestra se coloca en el medidor de turbidez y se toma una lectura. Una vez que la lectura se estabiliza se registra el valor de NTU. El vial se da un cuarto de vuelta y se toma y registra otra lectura. Esto se repite hasta que se toman cuatro lecturas. La más baja de las cuatro lecturas se registra como el valor de turbidez. Las composiciones que tienen un valor de NTU de aproximadamente 90 o más se juzgaron turbias.

Los cinco productos comerciales fueron los siguientes: Johnson's Baby Shampoo (JBS), que contiene los ingredientes enumerados en la etiqueta (agua, laurato de sorbitán PEG-80, cocamidopropil betaína, trideceth sulfato de sodio, glicerina, laurofoglicinato, distearato PEG-150, lauret-13 carboxilato de sodio, fragancia, Polyquaternium-10, EDTA tetrasódico, Quaternium-15, ácido cítrico, D&C Amarillo 10); Champú desenredante Johnson's Baby (Desenredante de JBS) que contiene los ingredientes enumerados en la etiqueta (Agua, Cocamidopropil Betaína, Laurato de Sorbitán PEG-80e, Trideceth sulfato de sodio, distearato PEG 150, fragancia, Polyquaternium-10, EDTA tetrasódico, Quaternium-15, ácido cítrico, FD&C Rojo 40, D&C Amarillo 10); Champú Johnson's Baby con lavanda natural (JBS Lavender) que contiene los ingredientes enumerados en la etiqueta, (Agua, laurato de sorbitán PEG-80, cocamidopropil betaína, trideceth sulfato de sodio, glicerina, lauroanfodiacetato disódico, distearato PEG 150, Laureth 13 carboxilato de sodio, fragancia (lavanda y camomila), Polyquaternium-10, EDTA tetrasódico, Quaternium-15, Ext D&C Violeta 2); gel de baño Johnson's Head-to-Toe (HTT) que contiene los ingredientes enumerados en la etiqueta (agua/Eau, cocamidopropil betaína, laurato de sorbitán PEG-80, laureth sulfato de sodio, distearato PEG-150, EDTA tetrasódico, cloruro sódico, Polyquaternium-10, fragancia, Quaternium-15, ácido cítrico); gel de baño Johnson's Kids Head-to-Toe (Johnson's Kids), que contiene los ingredientes enumerados en la etiqueta (agua, laurato de sorbitán PEG-80, cocamidopropil betaína, trideceth sulfato de sodio, glicerina, distearato PEG 150, lauroanfodiacetato disódico, laureth 13 carboxilato de sodio, fragancia, Polyquaternium-10, EDTA tetrasódico, Quaternium-15, FD&C Rojo 40, D&C Rojo 33).

Se añadieron independientemente seis gramos de muestras de Ex. 968 y SF-1 a 94 gramos de muestras de cada uno de los cinco productos comerciales y se midió la turbidez asociada con cada nueva composición mediante la prueba de turbidez. Los resultados de todas estas mediciones se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

| <b>Base</b>      | <b>Polímero añadido</b> | <b>Turbidez (NTU)</b> |
|------------------|-------------------------|-----------------------|
| JBS              | Sin polímero            | 2.2                   |
| JBS              | Ex-968                  | 5.6                   |
| JBS              | Aqua SF-1               | 133                   |
| Desenredante JBS | Sin polímero            | 1.0                   |
| Desenredante JBS | Ex-968                  | 4.0                   |
| Desenredante JBS | Aqua SF-1               | 27                    |
| JBS Lavanda      | Sin polímero            | 2.0                   |
| JBS Lavanda      | Ex-968                  | 2.0                   |
| JBS Lavanda      | Aqua SF-1               | 355                   |
| Johnson's Kids   | Sin polímero            | 0.0                   |
| Johnson's Kids   | Ex-968                  | 4.0                   |
| Johnson's Kids   | Aqua SF-1               | 550                   |
| HTT              | Sin polímero            | 0.0                   |
| HTT              | Ex-968                  | 0.0                   |
| HTT              | Aqua SF-1               | 520                   |

Como se ve en la Tabla 5, el ejemplo C21 (sin ningún polímero) y el ejemplo E6 (con Ex. 968) tuvieron una claridad excelente con una transmitancia del 99,1% y el 98,8%, respectivamente. Mientras que los Ejemplos C22 (con Aqua SF-1) y C23 (con Inutec SP-1) se observaron significativamente menos claros. Estos resultados se confirman adicionalmente como se muestra en la Tabla 6. El polímero Ex. 968 tiene una claridad excelente (baja turbidez) cuando se añade a una variedad de bases claras (comparables a la fórmula transparente sin ningún polímero adicional), mientras que el Aqua SF-1 tiene una claridad significativamente más pobre (turbidez más alta). Mientras que los tres polímeros (Aqua SF-1, Inutec SP-1 y Ex. 968) tendían a proporcionar mitigación de la irritación, solo el Ex. 968 tendían a proporcionar una fórmula clara.

#### EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra adicionalmente la irritación relativamente baja asociada con las composiciones de la presente invención de acuerdo con ciertas realizaciones.

Tabla 7

|    | Nombre Comercial                 | Nombre INCI                                      | Ej. AA | Ej. BB |
|----|----------------------------------|--|--------|--------|
|    |                                  |  | p/p %  | p/p %  |
| 5  | Ex 968 (30%)                     | Copolímero de acrilatos                          | 6.000  | 7.5    |
|    | Cedepal TD-403 (30%)             | Trideceth sulfato de sodio                       | 16.000 | 16.000 |
| 10 | Tegobetaine L-7V (30%)           | Cocamidopropil betaína                           | 22.500 | 22.500 |
|    | Altas G-4280 (70%)               | Laurato de sorbitán PEG-80                       | 2.000  | 2.000  |
|    | Versene 100 XL                   | EDTA tetrasódico                                 | 0.250  | 0.250  |
| 15 | Promidium LTS                    | Diestearato PEG 150 & Hidroxietil cocamida PPG-2 | 0.750  | 0.750  |
|    | Fragancia TAH 23194              | Fragancia  | 0.275  | 0.275  |
|    | Tween 20                         | Polisorbato 20                                   | 0.500  | 0.500  |
| 20 | Celquat 230M                     | Polyquaternium 10                                | 0.1425 | 0.1425 |
|    | Versene 100 XL                   | EDTA tetrasódico                                 | 0.250  | 0.250  |
|    | Sharomix 824                     | Fenoxietanol & parabenos                         | 0.600  | 0.600  |
| 25 | Amarillo N°10 (solución al 0.1%) | FD&C Amarillo N°10                               | 0.240  | 0.240  |
|    | Naranja N°4 (solución al 0.1 %)  | FD&C Naranja N°4                                 | 0.220  | 0.220  |
|    | NaOH al 20%                      | Hidróxido de sodio                               | cs     | cs     |
| 30 | Agua desionizada                 | Agua   | cs     | cs     |

Tabla 8

|    | <i>Ejemplo</i> | <i>Ex. 968 añadido</i> | <i>TEP</i> |
|----|----------------|------------------------|------------|
| 35 | Ejemplo AA     | 6.0%                   | 2.9        |
|    | Ejemplo BB     | 7.5%                   | 3.5        |

40 Las composiciones AA y BB se elaboran de acuerdo con las cantidades en la Tabla 7. Como se ve en la Tabla 8, el Ejemplo AA (con el Ex. 968 al 6,0% en peso) tiene una puntuación TEP significativamente más alta que el Ejemplo BB (con el Ex. 968 al 7,5% en peso). Incluso a niveles de polímero superiores al 6,0% en peso, los niveles aumentados de Ex. 968 resultan en una mejora significativa en la suavidad de la fórmula.

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una composición para el cuidado personal que comprende un copolímero acrílico lineal no reticulado que tiene un peso molecular medio como se mide por cromatografía de permeación en gel calibrado con un estándar de poli(metil metacrilato) de 100.000 o menos y por lo menos un agente surfactante seleccionado del grupo que consiste de surfactantes aniónicos, surfactantes anfóteros, surfactantes no iónicos y combinaciones de dos o más de los mismos, en donde dicha composición comprende de más de cero al 4,5 por ciento en peso de dicho copolímero acrílico lineal no reticulado.
- 10 **2.** La composición de la reivindicación 1 que tiene una claridad de por lo menos el 90% de transmitancia, en donde el % de transmitancia se mide mediante la Prueba de Claridad como se define en la descripción.
- 15 **3.** La composición de cualquier reivindicación anterior que tiene una turbidez de menos de 20 Unidades de Turbidez Nefelométricas (NTU), en donde la turbidez se mide usando la Prueba de Turbidez definida en la descripción.
- 4.** La composición de la reivindicación 1, en la que dicho copolímero y dicho por lo menos un surfactante muestran un  $C_{90}$  que es mayor de 250 mg/l, en donde  $C_{90}$  se mide como se define la descripción.
- 20 **5.** La composición de cualquier reivindicación anterior en la que dicho copolímero tiene un número de peso molecular medio de 5.000 a 80.000.
- 6.** La composición de cualquier reivindicación anterior en la que dicho copolímero se deriva de por lo menos un primer componente monomérico seleccionado del grupo que consiste de monómeros  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente insaturados que contienen por lo menos un grupo de ácido carboxílico, y por lo menos un segundo componente monomérico seleccionado del grupo que consiste de monómeros no ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente insaturados que contienen un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_9$ .
- 25 **7.** La composición de la reivindicación 6, en la que dicho copolímero tiene una viscosidad de 500 mPa·s o menos a un 5% en peso de concentración de sólidos de polímero en agua desionizada y neutralizada a pH 7 con un 18% en peso de solución de NaOH.
- 30 **8.** La composición de la reivindicación 7 en la que el copolímero tiene un primer componente monomérico seleccionado de ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico y mezclas de dos o más de los mismos.
- 35 **9.** La composición de la reivindicación 7 en la el copolímero tiene un segundo componente monomérico seleccionado de un monómero representado por la fórmula:
- 40 
$$CH_2=CRX$$
- en donde R es hidrógeno o metilo; X es  $-C(O)OR^1$  o  $-OC(O)R^2$ ;  $R^1$  es alquilo  $C_1$  a  $C_9$  lineal o ramificado; y  $R^2$  es hidrógeno o alquilo  $C_1$  a  $C_9$  lineal o ramificado.
- 45 **10.** La composición de la reivindicación 7 en la que el copolímero tiene un segundo componente monomérico seleccionado del grupo que consiste de (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, formato de vinilo, acetato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, pivalato de vinilo, neodecanoato de vinilo, y mezclas de dos o más de los mismos.
- 50 **11.** La composición de la reivindicación 7, en la que dicho primer componente monomérico se selecciona del grupo que consiste de ácido (met)acrílico y dicho segundo componente monomérico se selecciona del grupo que consiste de por lo menos un (met)acrilato de alquilo  $C_1$  a  $C_9$ .
- 12.** La composición de la reivindicación 7 en la que la proporción del primer componente monomérico de dicho copolímero con el segundo componente monomérico varía de 20:80% en peso a 50:50 (peso/peso) en base al peso total de los monómeros en el medio de polimerización.
- 55 **13.** La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero acrílico lineal se deriva de por lo menos un componente monomérico seleccionado del grupo que consiste de monómeros  $\alpha$ , $\beta$ -etilénicamente insaturados que contienen por lo menos un grupo de ácido carboxílico y por lo menos un componente monomérico seleccionado del grupo que consiste de monómeros no ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente insaturados que contienen un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_9$ , y en la que el por lo menos un surfactante se selecciona del grupo que consiste de surfactantes aniónicos, surfactantes anfóteros, y combinaciones de dos o más de los mismos, en donde dicha composición tiene una claridad de por lo menos el 90% de transmitancia y dicho copolímero y dicho por lo menos un surfactante muestran un  $C_{90}$  que es mayor que 500 mg/l.
- 60
- 65

14. Un producto para el cuidado personal que comprende una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

5 15. El producto para el cuidado personal de la reivindicación 14, en donde dicho producto se selecciona del grupo que consiste de champús, enjuagues, baños, geles, lociones, cremas, toallitas, y combinaciones de dos o más de los mismos.

10 16. Un método para limpiar por lo menos una parte del cuerpo humano que comprende aplicar una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 al cuerpo.

15

20

25

30

35

40

45

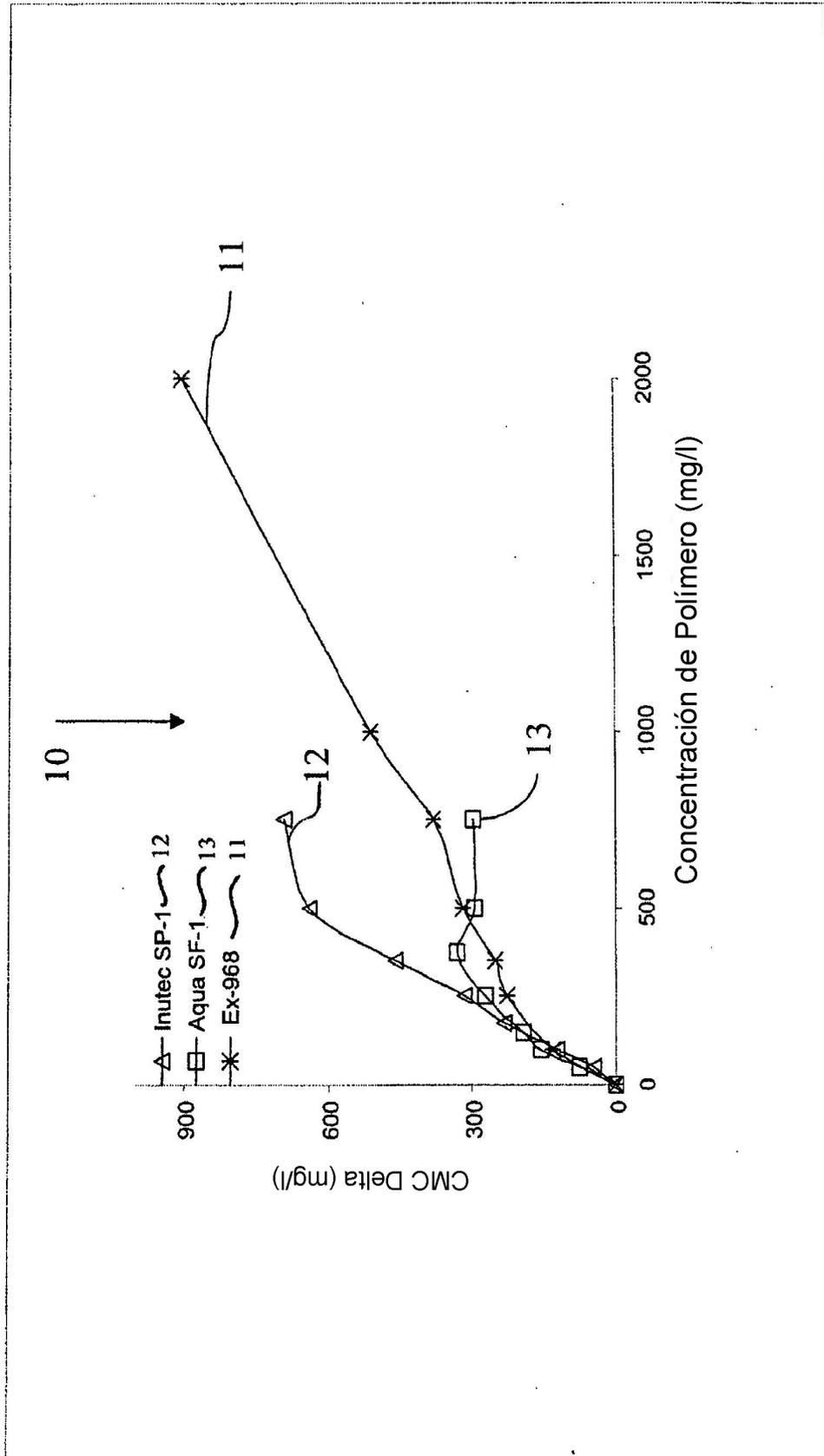
50

55

60

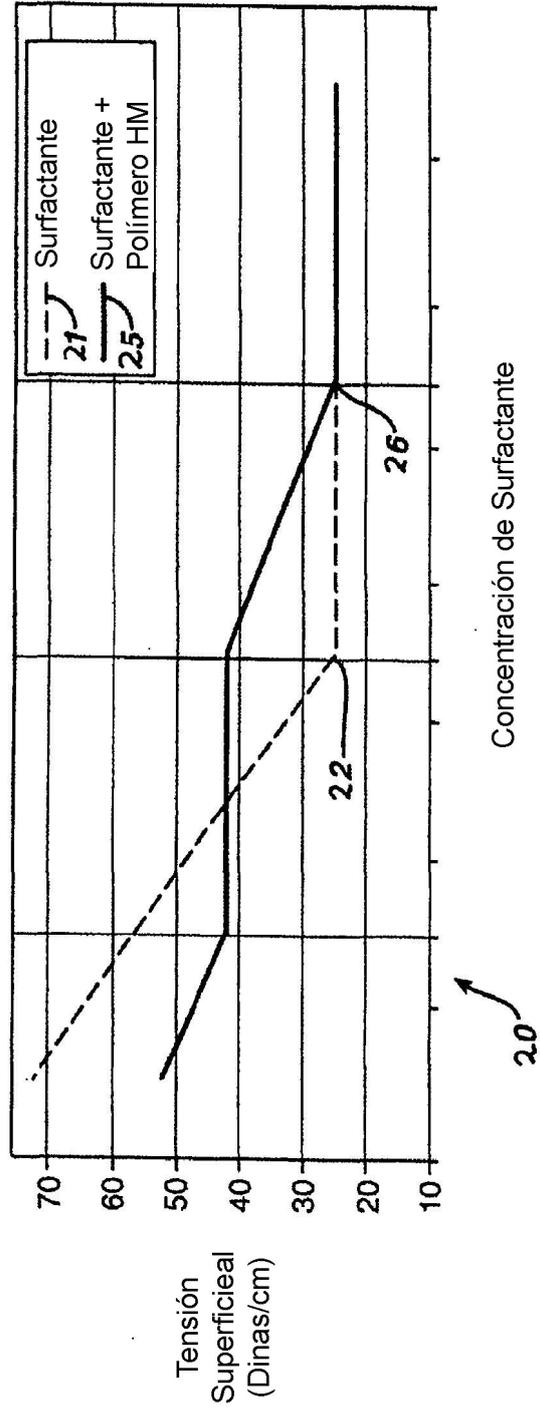
65

Figura 1



**FIG. 2**

Interacción de Polímero Hidrofóbicamente Modificado y Surfactante



**FIG. 3**

