

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 125**

51 Int. Cl.:

A61K 8/365 (2006.01)
A61K 8/368 (2006.01)
A61K 8/44 (2006.01)
A61K 8/46 (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01)
A61Q 19/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2017 E 17177233 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3260111**

54 Título: **Composiciones de limpieza en suspensión clara para el cuidado personal**

30 Prioridad:

21.06.2016 US 201662352615 P
28.09.2016 US 201615278175

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FEVOLA, MICHAEL J.;
FUETTERER, TOBIAS J.;
MARTIN, JEFFREY D.;
SHAH, SNEHAL M. y
ZHUK, ALIAKSANDR

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 733 125 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de limpieza en suspensión clara para el cuidado personal

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de limpieza para el cuidado personal que contienen ingredientes poliméricos beneficiosos con la capacidad de suspender.

10 **Antecedentes de la invención**

Las composiciones de limpieza para usar en o cerca de la piel y/o los ojos tienen que cumplir muchos requisitos diferentes. Típicamente, las buenas propiedades de limpieza y el alto volumen de espuma requieren niveles más altos de detergentes, que tienden a irritar la piel y/o los ojos. Por lo tanto, es deseable reducir la concentración de detergente usado en una composición, mientras se mantienen buenas propiedades de limpieza y espumación. Para ciertas composiciones, es deseable combinar la capacidad de suspender componentes insolubles, tales como esferas de lavado o burbujas de gas, mientras se tiene una buena claridad de la fase líquida de la composición, de modo que los componentes suspendidos se pueden ver fácilmente en toda la composición. Para ciertas composiciones, es deseable tener un pH ácido en lugar de un pH neutro o más básico, por ejemplo, permite la utilización de derivados de ácidos orgánicos como conservantes o agentes beneficiosos, tal como ácido benzoico como conservante efectivo o ácido salicílico como agente antiacné.

Si bien hay ciertos intentos de abordar los requisitos anteriores individualmente, es deseable generar composiciones de limpieza que muestren un valor de límite elástico suficiente para suspender los componentes insolubles y que tengan una buena claridad y que tengan un pH por debajo del neutro (ácido) y que mantengan la suavidad a piel y/u ojos con buenas propiedades de limpieza y espumación. Típicamente, los modificadores de la reología que proporcionan un valor del límite elástico a una composición hacen que la composición se vuelva turbia, especialmente en presencia de solo una concentración media o baja de tensioactivo. Algunos polímeros modificadores de la reología que proporcionan un valor de la tensión de rendimiento pueden generar composiciones claras a un pH por encima de 6,5, pero harán que la composición sea turbia a pH ácido, nuevamente en presencia de una concentración de tensioactivo de media a baja. Copolímero de acrilatos como Carbopol® Aqua SF-1 es un ejemplo de este último. Ciertos intentos de producir composiciones de suspensión claras a un pH inferior a 6,5 utilizando polímeros como copolímero de acrilatos como un polímero de suspensión, han incluido la utilización de altas cantidades de tensioactivo aniónico en la composición. Una alta concentración de tensioactivo puede mejorar la claridad, pero hace que la composición sea irritante para la piel y los ojos y, por lo tanto, no es deseable. Ciertos intentos de producir composiciones de suspensión claras a un pH inferior a 6,5 han incluido el uso de polímeros de suspensión hinchables en ácido, por ejemplo, un polímero cruzado de poliácido-1 como Carbopol® Aqua CC. Sin embargo, también estos polímeros requieren altas cantidades de tensioactivo aniónico para generar composiciones claras y, por lo tanto, son indeseables. El polisacárido derivado de reología derivado de goma xantana puede generar composiciones de suspensión a un pH inferior a 6,5, pero este polímero se vuelve menos eficiente a un pH inferior a 6,5 comparado con un pH neutro y básico y, lo que es más importante, genera una textura indeseable y, por lo tanto, hace que la composición sea indeseable.

Ciertos intentos de producir composiciones de limpieza más suaves han incluido la combinación de cantidades relativamente bajas de tensioactivos aniónicos, con tensioactivos irritantes relativamente más bajos, tales como tensioactivos no iónicos y/o anfotéricos, véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N.º 4.726.915, o la asociación de tensioactivos aniónicos con compuestos anfotéricos o catiónicos para producir complejos de tensioactivos, véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos N.º 4.443.362; 4.726.915; 4.186.113; y 4.110.263. De manera desventajosa, las composiciones de limpieza suaves producidas a través de ambos métodos tienden a sufrir un rendimiento de espumación y limpieza relativamente pobre, y no generarán composiciones claras cuando se combinan con polímeros en suspensión tales como copolímero de acrilatos (por ejemplo, Carbopol® Aqua SF-1) o crosopolímero de poliácido-1 (por ejemplo, Carbopol® Aqua CC) a un pH inferior a 6,5. Otro enfoque más para producir composiciones de limpieza suaves es usar tensioactivos polimerizados que tengan un grado de polimerización relativamente bajo y al menos aproximadamente 10 % en moles de unidades de repetición anfífilas; véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N.º 7.417.020. Otro enfoque más para producir composiciones de limpieza suaves es usar copolímeros anfífilos superhidrofílicos; véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N.º 8.258.250 B2. Mientras que enseñan cómo generar composiciones de limpieza suaves, tanto la última como la anterior no enseñan cómo generar composiciones de suspensión suaves y claras a un pH inferior a 6,5.

Por lo tanto, aunque se han realizado mejoras en proporcionar soluciones para los requisitos individuales o la combinación de algunos de los requisitos de las composiciones de limpieza, los inventores han reconocido que es deseable generar composiciones que cumplan varios requisitos simultáneamente: suavidad para la piel y los ojos, al tiempo que mantienen buenas propiedades de limpieza y formación de espuma, la capacidad de suspender componentes insolubles, mientras que tiene una buena claridad de la fase líquida de la composición y tiene un pH ácido en lugar de un pH neutro o más básico para, por ejemplo, permitir la utilización de derivados de ácidos orgánicos.

El documento US 2013/115185 A1 desvela polímeros de núcleo-cubierta en fase acrílicos que comprenden un núcleo lineal y al menos una cubierta exterior reticulada, y composiciones acuosas que contienen un modificador de reología de polímero de núcleo-cubierta en base acrílico.

5 Sumario de la invención

La presente invención proporciona composiciones que contienen un tensioactivo aniónico, un tensioactivo zwitteriónico, un copolímero anfifílico superhidrofílico, un ácido orgánico y un polímero de emulsión hinchable en álcali no modificado hidrofóticamente, en el que dicho polímero de emulsión hinchable en álcali no modificado hidrofóticamente es crosopolímero de acrilatos-4, en el que el polímero de emulsión hinchable en álcali no modificado hidrofóticamente está presente en una cantidad de 0,1 % a 5 % en peso, y en el que la composición tiene un valor de UTN de 50 o menos, un valor de rendimiento de 0,1 Pascal o más y un pH de 3 a 5,5.

Descripción detallada de la invención

Los solicitantes han descubierto que las composiciones de la presente invención superan las desventajas de la técnica anterior y proporcionan composiciones que exhiben una claridad deseable y son suaves para la piel y los ojos, en comparación con la técnica anterior, mientras que tienen la capacidad de suspender (es decir, exhiben un valor de rendimiento) y mantienen las propiedades de espumación y viscosidad deseables para una composición de limpieza. Las composiciones de la presente invención comprenden un tensioactivo aniónico, un tensioactivo zwitteriónico, un copolímero anfifílico superhidrofílico (SAC), un ácido orgánico y un polímero de emulsión hinchable en álcali no modificado hidrofóticamente (nASE).

La composición puede comprender además ingredientes seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos distintos de los tensioactivos zwitteriónicos o aniónicos, por ejemplo, tensioactivos no iónicos y/o catiónicos, emulsionantes, agentes acondicionadores, emolientes, humectantes, espesantes, lubricantes, agentes quelantes, cargas, aglutinantes, antioxidantes, conservantes, ingredientes activos, fragancias, colorantes, agentes de tamponamiento, exfoliantes, ajustadores de pH, sales inorgánicas, disolventes, agentes de control de la viscosidad y agentes opacificantes.

Por ejemplo, como se muestra en los Ejemplos, las composiciones de la presente invención que comprenden un polímero nASE, un SAC, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo zwitteriónico y un ácido orgánico exhiben un valor de UTN de 95 o menos, un valor de rendimiento de aproximadamente 0,1 Pascal o más y también son suaves para la piel y los ojos, mientras que las composiciones que contienen un polímero de reología distinto de un polímero nASE o un polímero HacidSE no reticulado no son claros y/o no son suaves, como se muestra en los Ejemplos Comparativos.

En su caso, los productos químicos se especifican de acuerdo con su nombre INCI. Puede encontrar información adicional, incluidos proveedores y nombres comerciales, en la monografía INCI correspondiente en el Diccionario y manual internacional de ingredientes cosméticos, 15ª edición publicado por el Personal Care Products Council, Washington DC.

Todos los porcentajes enumerados en esta especificación son porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario. Los porcentajes y pesos de LOS componentes como polímero, tensioactivo, sal, ácidos, etc., enumerados en esta especificación son porcentajes y pesos del principio activo de un componente que excluyen, por ejemplo, disolventes como el agua de una solución acuosa de cloruro de sodio añadida a una composición.

Como se usa en la presente invención, "% en peso" se refiere a un porcentaje en peso, es decir % en peso/peso; por ejemplo, 5 g de cloruro de sodio en 95 g de agua es 5 % en peso de cloruro de sodio activo en solución acuosa.

"No modificado hidrofóticamente" como se usa en el presente documento significa que el polímero no tiene o tiene solo cantidades menores de monómeros que contienen un grupo lateral hidrófobo (un monómero hidrófobo, o también denominado monómero asociativo). Típicamente, la cantidad de monómero o monómeros que contiene un grupo lateral hidrófobo es aproximadamente 1 % en peso o más bajo, más típicamente aproximadamente 0,5 % en peso o más bajo, e incluso más típicamente aproximadamente 0,1 % en peso o menor. Las excepciones son los monómeros/moléculas reticulantes, que pueden tener cadenas laterales con más de 4 átomos de carbono, pero no se consideran monómeros hidrófobos (y su nivel de uso en el polímero es típicamente bajo, es decir, menos del 1 % en peso).

"Hidrofóticamente modificado", como se usa en el presente documento, significa que el polímero contiene un monómero hidrófobo, es decir, un monómero que lleva un grupo lateral hidrófobo, en cantidades mayores que 0 % en peso, o mayores que 0,1 % en peso, o mayores que 1,0 % en peso, o mayores que 10 % en peso.

"Grupo lateral hidrófobo", como se usa en el presente documento, significa un resto hidrófobo que contiene al menos uno de los siguientes: (a) una cadena carbono-carbono de al menos cinco carbonos en la que ninguno de los cinco carbonos es un carbono carbonilo o tiene un resto hidrófilico unido directamente a él; (b) dos o más grupos alquilsiloxi (- [Si (R)₂O] -); y/o (c) dos o más grupos oxipropileno en secuencia. Un resto hidrófobo puede ser, o incluir,

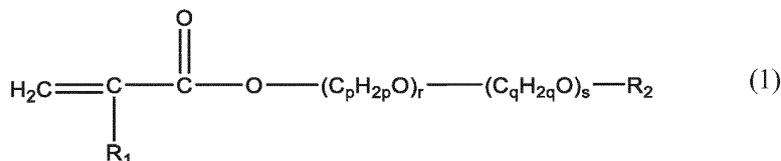
grupos lineales, cíclicos, aromáticos, saturados o insaturados. En ciertas realizaciones preferidas, los restos hidrófobos comprenden una cadena carbonada de al menos seis o más carbonos, más preferentemente siete o más carbonos, en la que ninguno de los carbonos en dicha cadena tiene un resto hidrofílico unido directamente a los mismos. Ciertos otros restos hidrófobos preferidos incluyen restos que comprenden una cadena de carbono de aproximadamente ocho o más átomos de carbono, más preferentemente aproximadamente 10 o más átomos de carbono en los que ninguno de los carbonos en dicha cadena tiene un resto hidrofílico unido directamente a ellos. Los ejemplos de restos funcionales hidrófobos pueden incluir funcionalidades ésteres, cetonas, amidas, carbonatos, uretanos, carbamatos o xantato, y similares, que tienen incorporada o unida una cadena de carbono de al menos cuatro carbonos en la que ninguno de los cuatro carbonos tiene un resto hidrofílico unido directamente a él. Otros ejemplos de restos hidrófobos incluyen grupos tales como poli(oxipropileno), poli(oxibutileno), poli(dimetilsiloxano), grupos hidrocarbonados fluorados que contienen una cadena de carbono de al menos cuatro carbonos en los cuales ninguno de los cuatro carbonos tiene un resto hidrofílico unido directamente a y similares.

Los monómeros hidrófobos (también denominados monómeros "asociativos") utilizados en polielectrolitos modificados hidrofóbicamente se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N.º 5,292,843, la patente de Estados Unidos N.º 6,897,253, la patente de Estados Unidos N.º 7,288,616, la patente de Estados Unidos N.º 3.035.004 y la publicación de patente de Estados Unidos n.º 2006/0270563.

Como se usa en el presente documento, la expresión "resto hidrofílico" es cualquier grupo aniónico, catiónico, zwitteriónico o no iónico que sea polar. Los ejemplos no limitantes incluyen aniónicos tales como: sulfato, sulfonato, ácido carboxílico/carboxilato, fosfato, fosfonatos y similares; catiónicos tales como: amino, amonio, incluyendo especies de mono-, di- y trialquilamonio, piridinio, imidazolínio, amidínio, poli(etileniminio), y similares; zwitteriónicos tales como: amonio-alkilsulfonato, amonio-alkilcarboxilato, amfoacetato y similares; y no iónicos: tales como hidroxilo, sulfonilo, etilenoxi, amido, ureido, óxido de amina y similares.

Los ejemplos específicos de monómeros hidrófobos incluyen, pero sin limitaciones:

monómero acrílico hidrofóbico de acuerdo con la estructura (1):



en la que

- R₂ es alquilo (C₅-C₅₀) ramificado o cíclico, hidroxialquilo, alcoxialquilo, arilo o aralquilo,
- R₁ es H, o metilo, o etilo, y
- p y q son cada uno independientemente de otro 2 o 3 o 4
- r y s son cada uno independientemente entre sí 0-50
- t es 1 - 50.

En una realización, el monómero hidrofóbico es un compuesto de acuerdo con la estructura 1, en la que R₂ es alquilo (C₁₆-C₂₂) lineal. En una realización, el monómero hidrofóbico es un compuesto de acuerdo con la estructura 1, en la que R₂ es un grupo alquilo (C₅-C₅₀). En una realización, el monómero hidrofóbico es un compuesto de acuerdo con la estructura 1, en la que p = 0 y s = 0 y R₂ es un grupo alquilo (C₅-C₅₀). En una realización, el monómero hidrofóbico es un compuesto de acuerdo con la estructura 1, en la que p = 2, s = 0 y t = 1. En una realización, el monómero hidrofóbico es un compuesto de acuerdo con la estructura 1, en la que R₂ es alquilo (C₁₆-C₂₂) lineal, R₁ es H o metilo, p = 0-2, s = 0 y t = 1.

Los monómeros hidrofóbicos etilénicamente insaturados adecuados incluyen:

- alquil(met)acrilatos que comprenden al menos un grupo alquilo (C₅-C₄₀) lineal o ramificado por molécula, tal como pentil-(met)acrilatos, hexil-(met)acrilatos, tridecil-(met)acrilatos, miristil-(met)acrilatos, cetil-(met)acrilatos, estearil-(metil)acrilatos, (met)acrilatos de behenilpolialcoxilados y mezclas de los mismos,
- (met)acrilatos de alquil-poliéter que comprenden al menos un grupo alquilo (C₅-C₄₀) lineal o ramificado-poliéter por molécula, tal como (met)acrilatos de hexilo polialcoxilados, (met)acrilatos de tridecilo polialcoxilados, (met)acrilatos de miristilo polialcoxilados, (met)acrilatos de cetilo polialcoxilados, (metil)acrilatos de estearilo polialcoxilados, (met)acrilatos de eicosilo polialcoxilados, (met)acrilatos de

behenilo polialcoxilados, (met)acrilatos de melisilo polialcoxilados, (met)acrilatos de triestirilfenoxilo polialcoxilados y mezclas de los mismos,

- 5 • alquil(met)acrilamidas-poliéter que comprenden al menos un grupo alquilo (C₅-C₄₀)-poliéter sustituyente por molécula, tal como hexil(met)acrilamidas polialcoxiladas, tridecil(met)acrilamidas polialcoxiladas, miristil(met)acrilamidas polialcoxiladas, cetil(met)acrilamidas polialcoxiladas, estearil(met)acrilamidas polialcoxiladas, eicosil (met)acrilamidas polialcoxiladas, behenil(met)acrilamidas polialcoxiladas, melisil (met)acrilamidas polialcoxiladas y mezclas de las mismas,
- 10 • ésteres vinílicos de alquil-poliéter, éteres vinílicos de alquil-poliéter o vinilamidas de alquil-poliéter que comprenden al menos un grupo sustituyente de alquilo (C₅-C₄₀)-poliéter por molécula, tal como polialcoxilato de estearato de vinilo, miristiléter de vinilo polialcoxilado, y mezclas de los mismos,
- 15 • así como mezclas de dos o más de cualquiera de los acrilatos de alquil-poliéter anteriores, metacrilatos de alquil-poliéter, acrilamidas de alquil-poliéter, metacrilamidas de alquil-poliéter, ésteres vinílicos de alquil-poliéter, éteres de vinilo de alquil-poliéter y vinilamidas de alquil-poliéter.
- 20 • (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de glicidilo, 2-etilhexanoato de vinilo y N-terc-octil(met)acrilamida.
- 25 • En una realización, el monómero hidrofóbico comprende uno o más (met)acrilatos de alquilo polialcoxilados que comprenden un grupo alquilo (C₅-C₄₀) lineal o ramificado polietoxilado, más típicamente grupo alquilo (C₁₀-C₂₂)polietoxilado por molécula, tal como (met)acrilatos de decil-polietoxilado, (met)acrilatos de tridecil-polietoxilado, (met)acrilatos de miristil-polietoxilado, (met)acrilatos de cetil-polietoxilado, (met)acrilatos de estearil-polietoxilado, (met)acrilatos de behenil-polietoxilados, aún más típicamente metacrilatos de decil-polietoxilados, metacrilatos de tridecil-polietoxilados, metacrilatos de miristil-polietoxilados, metacrilatos de cetil-polietoxilados, metacrilatos de estearil-polietoxilados, metacrilatos de eicosil-polietoxilados, metacrilatos de behenil-polietoxilados y mezclas de los mismos.

30

Química de polímero nASE

35 Como se usa en el presente documento, la expresión "polímero de emulsión hinchable en álcali no modificado hidrofóbicamente", o "polímero NASE", se refiere a un polímero de emulsión hinchable en álcali no modificado hidrofóbicamente (nASE), en el que el polímero nASE puede contener opcionalmente un reticulante y/o puede ser, opcionalmente, un polímero reticulado. Las composiciones de la presente invención pueden contener de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 % en peso, más preferentemente de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 2,5 % en peso, e incluso más preferente de aproximadamente 0,75 % a aproximadamente 2 % en peso, del polímero NASE, cuando se usan en dichas composiciones.

40

En ciertas realizaciones de la divulgación, el polímero nASE puede ser un (co)polímero hecho de monómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo, un (co)polímero de acrilato o vinilo. Preferentemente, la expresión "polímero de emulsión hinchable en álcali" se refiere a un polímero hecho de monómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo, siendo un (co)polímero de acrilato o de vinilo y en el que el polímero contiene monómeros ionizables aniónicamente de manera que se ionizan y se hinchan y/o se disuelven en soluciones acuosas tras la adición de una base (álcali). En una realización, el polímero nASE puede ser un (co)polímero de acrilatos que comprende uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, ésteres alquílicos simples de ácido (met)acrílico, (incluyendo éster de metilo, etilo, propilo, butilo), hidroxialquilésteres simples (incluyendo éster de hidroxietilo, éster de hidroxibutilo) y ésteres simples de alcoxialquilo (incluyendo, éster de metoxietilo, éster de etoxietilo). El "éster de alquilo simple" se refiere al grupo alquilo que tiene de 1 a 4 carbonos. La cantidad de monómero (met)acrilato de éster de alquilo simple en el polímero puede oscilar entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 80 % en peso, o entre aproximadamente 10 % y aproximadamente 70 % en peso o aproximadamente 30 % a aproximadamente 70 % en peso o de aproximadamente 30 % a aproximadamente 60 % en peso. Los ejemplos específicos de monómeros (met)acrilato de éster de alquilo incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de metoxietilo y acrilato de etoxietilo.

55

En ciertas realizaciones de la divulgación, el polímero nASE comprende además al menos un monómero que comprende al menos un resto ácido que presenta un valor de pKa inferior al del ácido metacrílico. La cantidad de monómero que contiene al menos un resto ácido que muestra un valor pKa inferior al del ácido metacrílico en el polímero varía de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 80 % en peso o de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 60 % en peso o de aproximadamente 1 % a aproximadamente 40 % en peso o de aproximadamente 1 % a aproximadamente 20 % en peso o de aproximadamente 1 % a aproximadamente 10 % en peso.

60

65 Ejemplos de tales monómeros incluyen monómeros de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturados, tales como

ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico, así como monómeros de ácido sulfónico etilénicamente insaturados, tales como ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico y ácido estirenosulfónico y monómeros de ácido fosfónico etilénicamente insaturados, tales como ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico, sales de cualquiera de ellos y mezclas de cualquiera de ellos. Como alternativa, se pueden usar los correspondientes monómeros de cloruro de ácido o anhídridos etilénicamente insaturados, tales como anhídrido maleico, y, posteriormente, se hidrolizan para dar un resto pendiente que tiene dos grupos ácidos.

En ciertas realizaciones, el resto ácido es un grupo sulfonato, tal como ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS) y sus sales. En otras realizaciones, el resto ácido es un grupo carboxílico tal como ácido acrílico (AA) y sus sales. En otras realizaciones más, el monómero que comprende el resto ácido es ácido itacónico y sus sales.

El polímero nASE puede contener otros monómeros, por ejemplo, monómeros etilénicamente insaturados, tales como acrilamida, dimetilacrilamida y diacetona (met)acrilamida, ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, N-vinilamidas, tales como: N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida y N-vinilacetamida, y éteres de vinilo, tales como éter de metilvinilo, éter de etilvinilo y éter de hidroxibutilvinilo, y compuestos de arilo etilénicamente insaturados, tales como estireno, (met)acrilato de acetoxietilo, (met)acrilamidas tales como, (met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, N-butoxietil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-terc-butil(met)acrilamida y ésteres de alquilo etilénicamente insaturados de monómeros de ácido dicarboxílico, tales como maleato de butilmetilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, acrilato de terc-butilaminoetilo.

Monómeros de reticulación (XL):

Los polímeros de nASE utilizados en las composiciones de la presente divulgación pueden prepararse a partir de una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros de reticulación para introducir ramificaciones y controlar el peso molecular. Los reticuladores poliinsaturados adecuados son bien conocidos en la técnica. Los compuestos monoinsaturados que llevan un grupo reactivo que es capaz de hacer que un copolímero formado se reticule antes, durante o después de que tenga lugar la polimerización. Otros monómeros de reticulación útiles incluyen monómeros polifuncionales que contienen múltiples grupos reactivos, tales como grupos epóxido, grupos isocianato y grupos silano hidrolizables. Se pueden utilizar varios compuestos poliinsaturados para generar una red tridimensional parcial o sustancialmente reticulada.

Los ejemplos de componentes monoméricos de reticulación poliinsaturados adecuados incluyen, pero sin limitaciones, monómeros aromáticos poliinsaturados, tales como divinilbenceno, divinilnaftileno y trivinilbenceno; monómeros alicíclicos poliinsaturados, tales como 1,2,4-trivinilciclohexano; ésteres difuncionales de ácido ftálico, tales como ftalato de dialilo; monómeros alifáticos poliinsaturados, tales como dienos, trienos y tetraenos, incluidos isopreno, butadieno, 1,5-hexadieno, 1,5,9-decatrieno, 1,9-decadieno, 1,5-heptadieno; y similares.

Otros monómeros de reticulación poliinsaturados adecuados incluyen, pero sin limitaciones, éteres de polialqueno, tales como trialilpentaeritritol, dialilpentaeritritol, dialilsacarosa, octaalsacarosa y éter de trimetilolpropanodialilo; ésteres poliinsaturados de polialcoholes o poliácidos, tales como di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de tetrametileno, (met)acrilato de alilo, itaconato de dialilo, fumarato de dialilo, maleato de dialilo, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de trimetilolpropano y di(met)acrilato de polietilenglicol; bisacrilamidas de alqueno, tales como bisacrilamida de metileno, bisacrilamida de propileno y similares; derivados hidroxilo y carboxilo de bisacrilamida de metileno, tal como bisacrilamida de N,N'-bismetilolmetileno; di(met)acrilatos de polietilenglicol, tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol y di(met)acrilato de trietilenglicol; silanos poliinsaturados, tales como dimetildivinilsilano, metiltrivinilsilano, alildimetilvinilsilano, dialildimetilsilano y tetravinilsilano; estanoanos poliinsaturados, tales como tetraalilestaño y dialildimetilestaño; y similares.

Los compuestos monoinsaturados útiles que llevan un grupo reactivo incluyen N-metilolacrilamida; N-alcoxi (met)acrilamida, en la que el grupo alcoxi es un alcoxi de C₁ a C₁₈; y silanos hidrolizables insaturados tales como trietoxivinilsilano, trisopropoxivinilsilano y metacrilato de 3-trietoxisililpropilo; y similares.

Los monómeros de reticulación polifuncionales útiles que contienen múltiples grupos reactivos incluyen, pero sin limitaciones, silanos hidrolizables, tales como etiltriatoxisilano y etiltrimetoxisilano; silanos hidrolizables sustituidos con epoxi, tales como 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriatoxisilano y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano; poliisocianatos, tales como 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano, 1,4-fenilendiisocianato y 4,4'-oxibis (fenilisocianato); epóxidos insaturados, tales como metacrilato de glicidilo y éter de alquilglicidilo; poliepóxidos, tales como éter de diglicidilo, 1,2,5,6-diepoxihexano y éter de etilenglicoldiglicidilo; y similares.

También son útiles los reticuladores poliinsaturados derivados de polioles etoxilados, tales como dioles, trioles y bisfenoles, etoxilados con aproximadamente 2 a aproximadamente 100 moles de óxido de etileno por mol de grupo funcional hidroxilo y protegidos en el extremo con un grupo insaturado polimerizable tal como un éter de vinilo, éter de alilo, éter de acrilato, éter de metacrilato y similares. Los ejemplos de tales reticuladores incluyen dimetacrilato etoxilado de bisfenol A; dimetacrilato etoxilado de bisfenol F, trimetacrilato de trimetilolpropano etoxilado, y similares. Otros reticuladores etoxilados útiles en los polímeros multiusos de la presente invención incluyen reticuladores

derivados de polioli etoxilados desvelados en la patente de Estados Unidos N.º 6.140.435.

Los ejemplos de monómeros XL particularmente adecuados incluyen, pero sin limitaciones, ésteres de acrilato y metacrilato de polioles que tienen al menos dos grupos de éster de acrilato o metacrilato, tales como triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), triacrilato de trimetilolpropano-3-etoxilado (TMPEO3TA) triacrilato de trimetilolpropano 15-etoxilado (TMPEO15TA), dimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), dimetacrilato etoxilado de bisfenol A (30) (EOBDMA); éteres de polialqueno (APE), tales como trialilpentaeritritol, dialilpentaeritritol y éter de dialiltrimetilolpropano (TMPDAE); éteres de alilo de sacarosa (AS) tales como sacarosa de dialilo, sacarosa de octaalilo; alquileo

bisacrilamidas, tales como bisacrilamida de metileno (MBA), bisacrilamida de propileno; y mezclas adecuadas de dos o más cualesquiera de los mismos.

Cuando se utilizan, los monómeros de reticulación están presentes en la mezcla de reacción de monómeros en una cantidad de hasta aproximadamente 5 por ciento en peso, según el peso total de la mezcla de monómeros. En otra realización, los monómeros XL están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso o de aproximadamente 0,05 por ciento en peso a aproximadamente 4 por ciento en peso o de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 2 por ciento en peso o incluso de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 1 por ciento en peso de la mezcla de monómeros según el peso total de la mezcla de monómeros. Un ejemplo de un polímero nASE es el copolímero de acrilatos. El polímero nASE en las composiciones de la invención es crosopolímero-4 de acrilatos. Los métodos para hacer polímeros nASE se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 5.326.843, 4.628.071 y 4.410.673.

Química de emulsión hinchable en ácido no modificada hidrofóticamente no reticulada

Las composiciones de la presente divulgación pueden contener de aproximadamente 0,1 % a 5 % en peso de un polímero de emulsión hinchable en ácido modificada hidrofóticamente no reticulada (**HacidSE**) o "polímero HacidSE no reticulado", más preferentemente de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 2,5 % en peso, e incluso más preferente de aproximadamente 0,75 % a aproximadamente 2 % en peso.

"Polímero no reticulado", como se usa en el presente documento, significa un polímero que está sustancialmente libre de enlaces covalentes entre las cadenas de polímero. El polímero HacidSE puede ser un (co)polímero hecho de monómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo, un (co)polímero de acrilato o de vinilo. Preferentemente, el "polímero de emulsión hinchable en ácido" es un polímero hecho de monómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo, un (co)polímero de acrilato o vinilo, en el que el polímero contiene monómeros ionizables catiónicamente de manera que se ionizan y se hinchan y/o se disuelven en soluciones acuosas tras la adición de ácido. El polímero HacidSE puede ser un copolímero de acrilatos que consiste en a) uno o más monómeros de ácido (met)acrílico y/o uno de sus ésteres de alquilo simples (incluidos los ésteres de metilo, etilo, propilo, butilo) y ésteres de hidroxialquilo simples (incluidos éster de hidroxietilo, éster de hidroxibutilo) y ésteres de alcoxialquilo simples (incluidos éster de metoxietilo, éster de etoxietilo) y b) al menos un monómero que contiene un grupo lateral hidrofóbico que contiene más de 4 átomos de carbono (el monómero hidrofóbico) y c) un monómero soluble/hinchable en ácido. En ciertas realizaciones, el polímero HacidSE puede contener al menos un monómero del grupo de (met)acrilato de alquilamino C₁₋₄

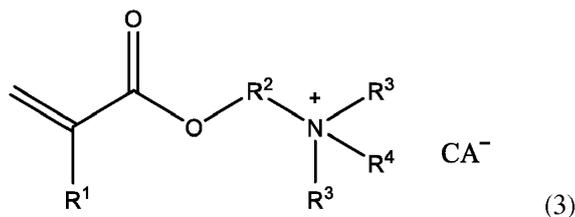
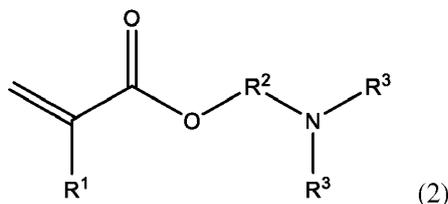
(ASMA) o (met)acrilamida de alquilaminoC₁₋₄ como monómero soluble/hinchable en ácido.

Preferentemente, el éster de alquilo "simple" se refiere al grupo alquilo que tiene de 1 a 4 carbonos.

Monómero de ASMA:

Los monómeros de (met)acrilato sustituidos con amino (ASMA) adecuados para la preparación de los polímeros HacidSE son monómeros básicos, polimerizables, etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo funcional amino. Estos grupos amino básicos pueden derivarse de grupos mono, di o poli alquilamino o grupos heteroaromáticos que contienen nitrógeno. El grupo amino puede comprender aminas primarias, secundarias o terciarias. Los monómeros se pueden usar en forma amino o en forma de sal, según se desee.

Los polímeros HacidSE utilizados en las composiciones de la presente divulgación incluyen, en una realización, uno o más monómeros de ASMA seleccionados de los monómeros representados por las estructuras (2) y (3) que se muestran a continuación:



5

donde R¹ es metilo; donde R² es un grupo alcanodiilo C₂ a C₈ lineal o ramificado, sustituido o insustituido (es decir, un grupo alcano que tiene al menos dos valencias libres), con la condición de que cuando R² tiene dos carbonos al menos uno de los dos átomos de carbono del grupo R² está sustituido (por ejemplo, monosustituido o disustituido) con un grupo alquilo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado; donde cada R³ se selecciona independientemente de hidrógeno, grupos alquilo C₁ a C₃₀ lineales o ramificados que contienen uno o más heteroátomos, grupos alqueno C₂ a C₂₀ lineales o ramificados que contienen uno o más heteroátomos, grupos alquino C₂ a C₂₀ lineales o ramificados que contienen uno o más heteroátomos, grupos arilo C₄ a C₂₀, grupos arilo C₄ a C₂₀ que contienen uno o más heteroátomos, grupos cicloalquilo C₄ a C₂₀, grupos cicloalquilo C₄ a C₂₀ que contienen uno o más heteroátomos, grupos heterocíclicos C₄ a C₂₀, o donde ambos sustituyentes R₃ y el átomo de nitrógeno al que están unidos pueden formar un grupo heterocíclico C₂ a C₂₀ saturado o insaturado o un grupo heterocíclico C₂ a C₂₀ saturado o insaturado que tiene dos o más heteroátomos, donde los heteroátomos, si están presentes, se seleccionan de un grupo carbonilo, N, S, P u O; R⁴ es un grupo alquilo C₁ a C₃₀ lineal o ramificado; y donde CA⁻ es un contraión adecuado para equilibrar la carga en el resto de amonio cuaternario. En otra realización, R¹ es metilo; donde R² es un grupo alcanodiilo C₃ a C₇ lineal o ramificado, sustituido o insustituido (es decir, un grupo alcano que tiene al menos dos valencias libres); donde cada R³ se selecciona independientemente de hidrógeno, grupos alquilo C₃ a C₁₅ lineal o ramificado, grupos alquilo C₃ a C₁₅ lineal o ramificado que contienen uno o más heteroátomos, grupos alqueno C₄ a C₂₀ lineal o ramificado, grupos alqueno C₄ a C₂₀ lineal o ramificado que contienen uno o más heteroátomos, grupos alquino C₄ a C₂₀ lineal o ramificado o grupos alquino C₄ a C₂₀ lineal o ramificado que contienen uno o más heteroátomos, grupos arilo C₅ a C₁₀, grupos arilo C₅ a C₁₀ que contienen uno o más heteroátomos, grupos cicloalquilo C₅ a C₁₀, grupos cicloalquilo C₅ a C₁₀ que contienen uno o más heteroátomos, grupos heterocíclicos C₅ a C₁₀ o donde ambos sustituyentes R₃ y el átomo de nitrógeno al que están unidos pueden formar un grupo heterocíclico C₃ a C₁₀ saturado o insaturado o grupo heterocíclico C₃ a C₁₀ saturado o insaturado que tiene dos o más heteroátomos, donde los heteroátomos, si están presentes, se seleccionan de un grupo carbonilo, N, S, P u O; R⁴ es un grupo alquilo C₂ a C₂₀ lineal o ramificado; y donde CA⁻ es un contraión adecuado para equilibrar la carga en el resto de amonio cuaternario. En el presente documento, así como en otras partes de la especificación y las reivindicaciones, los valores numéricos individuales (incluidos los valores numéricos de los átomos de carbono), o límites, se pueden combinar para formar intervalos adicionales no descritos y/o no declarados.

El polímero HacidSE puede contener otros monómeros. Los ejemplos de otros monómeros incluyen, por ejemplo, acrilamida, dimetilacrilamida y diacetona (met)acrilamida, ésteres vinílicos como acetato de vinilo, propionato de vinilo, N-vinilamidas, tales como: N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida y N-vinilacetamida y éteres de vinilo, tales como: éter de metilvinilo, éter de etilvinilo, éter de butilvinilo y éter de hidroxibutilvinilo, y compuestos arilo etilénicamente insaturados, tales como: estireno, (met)acrilato de acetoxietilo; (met)acrilamidas, tales como: (met)acrilamida, N-metilol (met)acrilamida, N-butoxietil (met)acrilamida, N, N-dimetil (met)acrilamida, N-isopropil (met)acrilamida y N- terc-butil (met)acrilamida y ésteres alquílicos etilénicamente insaturados de monómeros de ácido dicarboxílico, tales como: maleato de butil metilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo y acrilato de terc-butilaminoetilo.

Ejemplos de polímeros HacidSE incluyen: Acrilatos/Aminoacrilatos/Copolímero de Itaconato de Alquilo C₁₀₋₃₀ PEG-20.

Las composiciones de la presente invención exhiben un valor de rendimiento. Como se usa en el presente documento, la expresión "valor de rendimiento" significa que el módulo elástico de las composiciones debe ser más alto que el módulo viscoso en la región de meseta de deformación/tensión baja del barrido de amplitud. La tensión de rendimiento se toma como la tensión en el cruce del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' (G' = G'') y se expresa en Pascales (Pa). Las composiciones de la presente invención exhiben un valor de rendimiento de aproximadamente 0,1 Pa o más, o de aproximadamente 0,5 Pa o más, o de aproximadamente 1,0 Pa o más, o de aproximadamente 2,0 Pa o más. Las expresiones "valor de rendimiento", "límite elástico" y "valor de límite elástico" se

50

usan indistintamente en el presente documento.

Las composiciones de la presente invención exhiben una claridad adecuada. Como se usa en el presente documento, el término "claridad" se refiere a la capacidad de la composición para pasar la luz con el mínimo deseo de dispersión de la luz. En el presente documento, la claridad se presenta en términos de turbidez medida en unidades de turbidez nefelométricas (UTN), con fórmulas más claras que tienen valores de turbidez más bajos. Las composiciones de la presente invención exhiben valores de UTN de 50 UTN o menos.

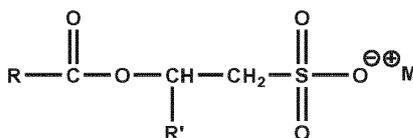
Las composiciones de la presente invención exhiben una suavidad deseable para la piel y los ojos. Como se usa en el presente documento, la expresión "suave para la piel y los ojos" se refiere al bajo potencial de irritación y la baja citotoxicidad que se analizan utilizando la prueba Skin EpiDerm™ *in vitro*. La toxicidad, o viabilidad celular, se determina midiendo la conversión relativa de MTT (bromuro de 3-[4,5-dimetiltiazol-2-il]- 2,5-difeniltetrazolio) en los tejidos tratados con composiciones, en comparación con los tejidos tratados con control negativo/disolvente. La citotoxicidad se expresa como porcentaje con valores más altos correspondientes a composiciones más suaves. Para probar el potencial de irritación, la liberación de interleucina-1 alfa (IL-1α), una citocina proinflamatoria, en el medio de cultivo tisular se mide utilizando kits de inmunoensayo ligado a enzimas (ELISA). La cantidad de IL-1α liberada expresada como pg/ml corresponde al potencial de irritación con números más bajos que resultan en un potencial de irritación más bajo. Las composiciones de la presente invención exhiben valores de viabilidad celular de MTT de (medidos con el ensayo EpiDerm™) de aproximadamente 20 % o más, o de aproximadamente 50 % o más, o incluso más preferidos de 70 % o más, e incluso más preferidas células MTT valores de viabilidad de (medidos con la prueba EpiDerm™) de aproximadamente el 70 % o más y valores de IL-1 alfa (medidos con la prueba EpiDerm™) de aproximadamente 800 pg/ml o menos, o incluso más preferidos de aproximadamente el 70 % o más y de aproximadamente 500 pg/ml o menos, o incluso más preferido de aproximadamente 70 % o más y de aproximadamente 250 pg/ml o menos.

Las composiciones de la presente invención contienen uno o más agentes tensioactivos aniónicos y uno o más tensioactivos zwitteriónicos. Las relaciones preferidas del peso del tensioactivo o tensioactivos aniónicos y zwitteriónicos en la composición son aniónicos:zwitteriónicos 4:1 a 1:4, más preferidas de aproximadamente 3:1 a 1:1, aún más preferidas de aproximadamente 1,05:0,95 a 0,95:1,05.

Las composiciones de la presente invención contienen de 1 % a 25 % en peso de tensioactivo aniónico, más preferentemente de aproximadamente 3 % a 25 % en peso de tensioactivo aniónico, más preferentemente de aproximadamente 3 % a 15 %, en peso incluso más preferentemente de aproximadamente 3 % en peso a 10 % e incluso más preferentemente de aproximadamente 4 % a 8 % en peso.

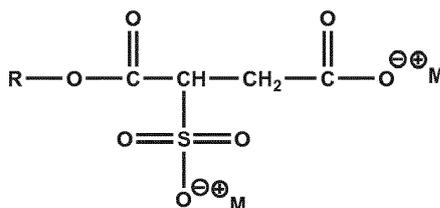
Como se usa en el presente documento, la expresión "tensioactivo aniónico" se refiere a una molécula de tensioactivo que tiene al menos una carga negativa y ninguna carga positiva, además del o los contraiones, M⁺. Los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen aquellos seleccionados de las siguientes clases de tensioactivos:

- Isetionatos de acilo



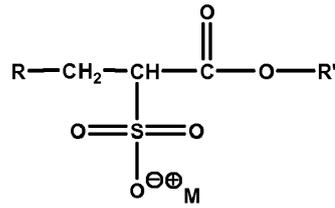
- donde RCO = acilo C₈ - C₂₀ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos, R' = H o CH₃, M⁺ = catión monovalente, tal como isetionato de cocoilo sódico (RCO = cocoacilo, R' = H, M⁺ = Na⁺) e isetionato de metilo de lauroilo de sodio (RCO = lauroilo, R' = CH₃, M⁺ = Na⁺).

- Sulfosuccinatos de alquilo



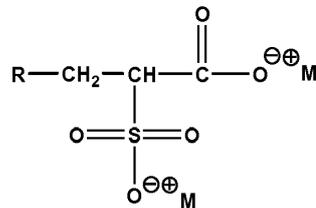
- donde R = alquilo C₈ - C₂₀ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos y M⁺ = catión monovalente, tal como sulfosuccinato de laurilo disódico (R = laurilo, M⁺ = Na⁺).

- Ésteres de ácidos grasos α-sulfo



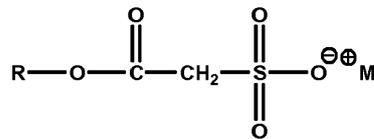
- 5
- donde R = alquilo C₆ - C₁₆ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos, R'= alquilo C₁ - C₂ y M⁺ = catión monovalente, como metil 2-sulfolaurato de sodio (R = C₁₀H₂₁, R'= metilo, CH₃, y M⁺ = Na⁺);

- Sales de ácidos grasos α-sulfo



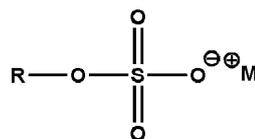
- 10
- donde R = alquilo C₆ - C₁₆ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos, M⁺ = catión monovalente, tal como 2-sulfolaurato disódico (R = C₁₀H₂₁, M⁺ = Na⁺);

- 15
- Sulfoacetatos de alquilo



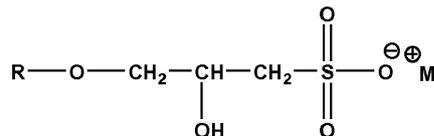
- 20
- donde R = alquilo C₆-C₁₈ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos, M⁺ = catión monovalente, tal como lauril sulfoacetato de sodio (R = laurilo, C₁₂H₂₅, M⁺ = Na⁺).

- Sulfatos de alquilo



- 25
- donde R = alquilo C₈ - C₂₀ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos. Los ejemplos específicos incluyen TEA-Laurilsulfato (R = laurilo, C₁₂H₂₅, M⁺ = ⁺HN (CH₂CH₂OH)₃), Laurilsulfato de sodio (R = laurilo, C₁₂H₂₅, M⁺ = Na⁺) y cocosulfato de sodio (R = alquilo de coco, M⁺ = Na⁺).

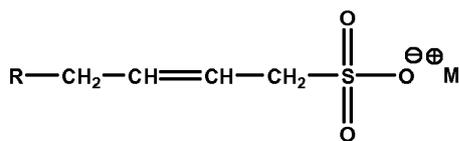
- 30
- Alquilgliceriléter sulfonatos o alcoxilhidroxipropil sulfonatos:



- 35
- donde R = alquilo C₈-C₂₄ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos y M⁺ = catión monovalente, tal como cocogliceriléter sulfonato de sodio (R = alquilo de coco, M⁺ = Na⁺);

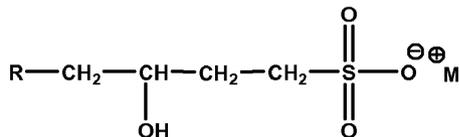
- Sulfonatos de alfa-olefina (AOS) preparados por sulfonación de alfa olefinas de cadena larga. Los sulfonatos de alfa-olefina consisten en mezclas de sulfonatos de alqueno,

ES 2 733 125 T3



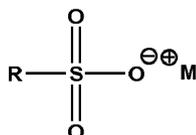
- en las que R = alquilo C₄ - C₁₈ o mezclas de los mismos y M⁺ = catión monovalente, y sulfonatos de hidroxialquilo,

5



- en las que R = alquilo C₄ - C₁₈ o mezclas de los mismos y M⁺ = catión monovalente. Los ejemplos incluyen sulfonato de olefina C12-14 de sodio (R = alquilo C₈ - C₁₀, m⁺ = Na⁺) y sulfonato de olefina C14-16 (R = alquilo C₁₀ - C₁₂, M⁺ = Na⁺);
- Sulfonatos de alquilo o sulfonatos de parafina:

10

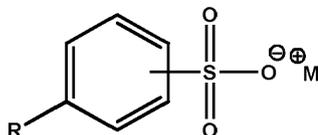


15

- donde R = alquilo C₈-C₂₄ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos y M⁺ = catión monovalente. Los ejemplos incluyen sulfonato de alcano C13-17 sódico (R = alquilo C₁₃ - C₁₇, M⁺ = Na⁺) y alquil-sec-sulfonato C14-17 de sodio (R = alquilo C₁₄ - C₁₇, M⁺ = Na⁺);

20

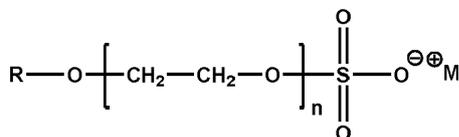
- Sulfonatos de alquilarilo o sulfonatos de alquilbenceno lineales



25

- donde R = alquilo C₆-C₁₈ (lineal, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos y M = catión monovalente. Los ejemplos incluyen dodecilbencenosulfonato de sodio (R = alquilo C₁₀, M⁺ = Na⁺) y dodecilbencenosulfonato de amonio (R = alquilo C₁₂, M⁺ = NH₄⁺);

- Sulfatos de éter de alquilo

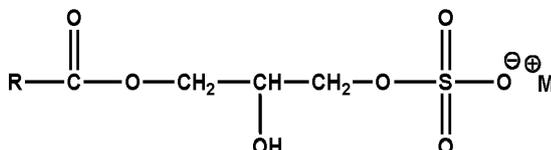


30

- donde R = alquilo C₈-C₂₄ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos, n = 1 - 12, y M⁺ = catión monovalente. Los ejemplos incluyen laurethsulfato de sodio (R = alquilo C₁₂, M⁺ = Na⁺, n = 1 - 3), Laurethsulfato de amonio (R = C₁₂ alquilo, M⁺ = NH₄⁺, n = 1 - 3), y Tridecetsulfato de sodio (R = alquilo C₁₃, M⁺ = Na⁺, n = 1 - 4);

35

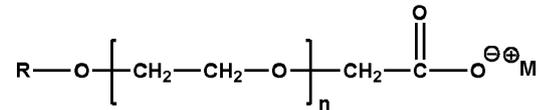
- Sulfatos de alquilmonoglicéridos



40

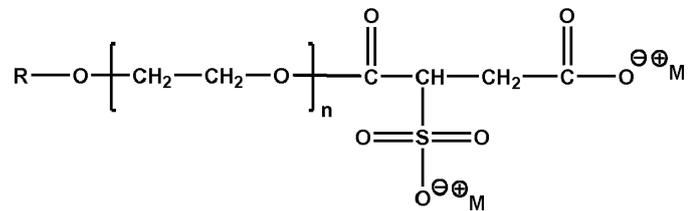
- donde RCO = acilo C₈ - C₂₄ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos y M⁺ = catión monovalente. Los ejemplos incluyen sulfato de cocomonoglicéridos de sodio (RCO = cocoacilo, M⁺ = Na⁺) y sulfato de cocomonoglicéridos de amonio (RCO = cocoacilo, M⁺ = NH₄⁺);

- 5 • Carboxilatos de éter de alquilo



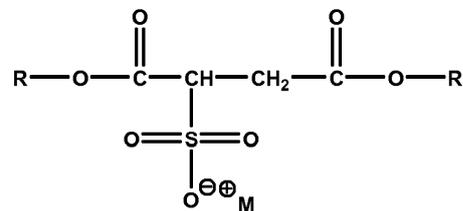
- 10 • donde R = alquilo C₈-C₂₄ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos, n = 1 - 20, y M⁺ = catión monovalente. Los ejemplos incluyen Laurethcarboxilato-13 de sodio (R = alquilo C₁₂, M⁺ = Na⁺, n = 13) y Laurethcarboxilato-13 de sodio (R = alquilo C₁₂, m⁺ = Na⁺, n = 3);

- Sulfosuccinatos de éter de alquilo



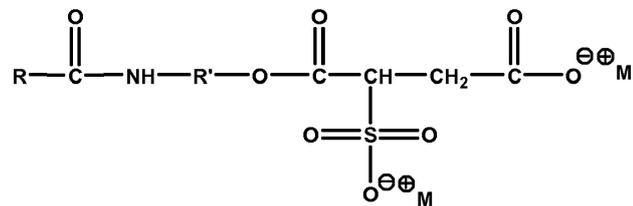
- 15 • donde R = alquilo C₈ - C₂₀ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos, n = 1 - 12, y M⁺ = catión monovalente, tal como laurethsulfatouccinato disódico (R = laurilo, n = 1 - 4 y M⁺ = Na⁺)

- 20 • Sulfosuccinatos de dialquilo



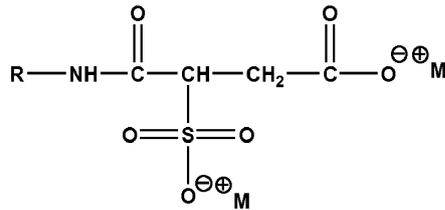
- 25 • donde R = alquilo C₆ - C₂₀ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos y M⁺ = catión monovalente, tal como sulfosuccinato de dietilhexilo de sodio (R = 2-etilhexilo, M⁺ = Na⁺).

- Sulfosuccinatos de alquilamidoalquilo

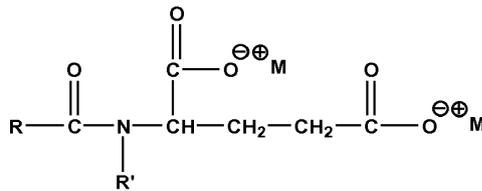


- 30 • donde R = alquilo C₈ - C₂₀ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos, R'= alquilo C₂ - C₄ (lineal o ramificado), y M⁺ = catión monovalente, tal como ecocamido disódico MIPA-sulfosuccinato (RCO = coco acilo, R'= isopropilo, M⁺ = Na⁺).

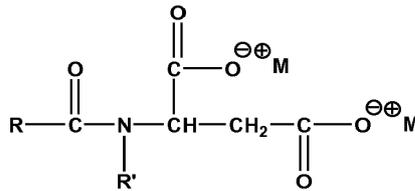
- 35 • Sulfosuccinamatos de alquilo



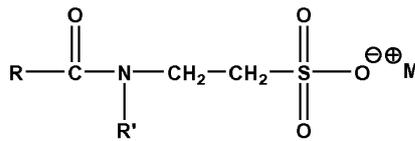
- 5
- donde R = alquilo C₈ - C₂₀ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos y M⁺ = catión monovalente, tal como sulfosuccinato de estearilo disódico (R = estearilo, C₁₈H₃₇, M⁺ = Na⁺).
 - Glutamatos de acilo



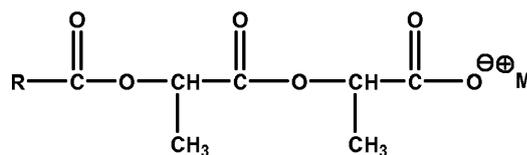
- 10
- donde RCO = acilo C₆ - C₂₀ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos, R'= H o CH₃, M⁺ = catión monovalente, tal como glutamato de coco disódico (RCO = cocoacilo, R'= H, M⁺ = Na⁺) y glutamato de lauroilo disódico (RCO = lauroilo, R'= H, M⁺ = Na⁺).
 - Aspartatos de acilo



- 15
- donde RCO = acilo C₆ - C₂₀ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos, R'= H o CH₃, M⁺ = catión monovalente, tal como aspartato de N-lauroilo disódico (RCO = lauroilo, R'= H, M⁺ = Na⁺).
 - Tauratos de acilo



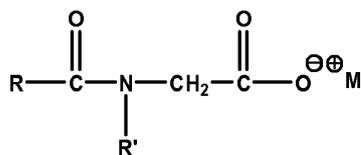
- 20
- donde RCO = acilo C₆ - C₂₀ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos, R'= H o CH₃, M⁺ = catión monovalente, tal como cooilmetilaurato de sodio (RCO = cocoacilo, R'= CH₃, M⁺ = Na⁺) y cooil taurato de sodio (RCO = lauroilo, R'= H, M⁺ = Na⁺).
 - Lactilatos de acilo



- 25
- donde RCO = acilo C₈ - C₂₀ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos, M⁺ = catión monovalente, tal como lactilato de lactilo sódico (RCO = lauroilo, M⁺ = Na⁺).
 - Glicinatos de acilo y sarcosinatos de acilo

30

35



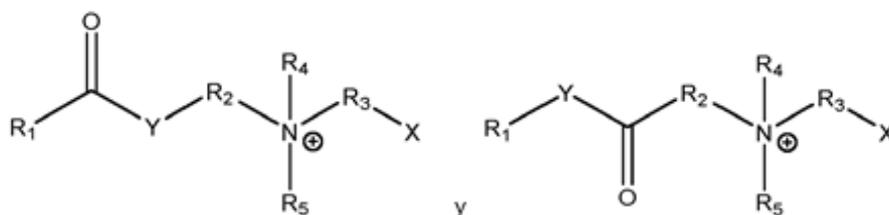
- donde RCO = acilo C₈ - C₂₀ (lineal o ramificado, saturado o insaturado) o mezclas de los mismos, R'= H (glicinato) o CH₃ (sarcosinato), M⁺ = catión monovalente, tal como cocoilglicinato de sodio (RCO = cocoacilo, R'= H, M⁺ = Na⁺), sarcosinato de cocoil amonio (RCO = cocoacilo, R'= CH₃, M⁺ = NH₄⁺) y laurilsarcosinato de sodio (RCO = lauroílo, R'= CH₃, M⁺ = Na⁺).
- Derivados aniónicos de alquilpoliglucósidos, incluyendo: carboxilato de lauril glucósido de sodio, citrato de coco-glucósido disódico, tartrato de coco-glucósido de sodio, sulfosuccinato de coco-glucósido disódico; cocoglucosidos de sodio hidroxipropilsulfonato, decilglucosidos de sodio hidroxipropilsulfonato, laurilglucosidos de sodio hidroxipropilsulfonato; crospolímero de cocoglucósido de hidroxipropilsulfonato de sodio, crospolímero de decilglucósido de hidroxipropilsulfonato de sodio, crospolímero de laurilglucósido de hidroxipropilsulfonato de sodio; derivados APG poliméricos aniónicos, como los descritos en O'Lenick, patentes de Estados Unidos N.º 7.507.399; 7.375.064; y 7.335.627); y combinaciones de dos o más de los mismos, y similares.

Como se usa en el presente documento, la expresión "tensoactivo aniónico sulfatado" se refiere a tensoactivos aniónicos que contienen un grupo -SO₄ estando M⁺ ausente con H⁺ o NH₄⁺ o Na⁺ o K⁺ u otro anión monovalente o multivalente. Los ejemplos de tensoactivos aniónicos sulfatados incluyen, pero sin limitaciones, laurilsulfato de sodio y laurethsulfato de sodio. En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención están sustancialmente libres de tensoactivo aniónico sulfatado, y preferentemente están libres de tensoactivo aniónico sulfatado.

Las composiciones de la presente invención contienen de aproximadamente 1 % a 25 % en peso de tensoactivo zwitteriónico, más preferentemente de aproximadamente 3 % a 25 % en peso de tensoactivo zwitteriónico, más preferentemente de aproximadamente 3 % a 15 % en peso, incluso más preferente de aproximadamente 3 % a 10 % en peso e incluso más preferentemente de aproximadamente 2 % a 6 % en peso.

Como se usa en el presente documento, "tensoactivo zwitteriónico" se refiere a una molécula anfífilica que comprende un grupo hidrofóbico y uno o más grupos hidrofílicos que comprenden dos restos de cargas formales opuestas, o capaces de soportar cargas formales opuestas (en función de las propiedades ácido-base y pH de la solución). A veces, tales tensoactivos también se denominan "tensoactivos anfóteros".

Los tensoactivos zwitteriónicos adecuados incluyen, pero sin limitaciones, tensoactivos descritos por fórmulas:



en las que R₁ es un hidrófobo de C₅ a C₂₁ lineal, ramificado, saturado o insaturado;

R₂ es un grupo alquilo, hidroxialquilo o aromático lineal, ramificado o cíclico;

R₃ es un grupo alquilo, hidroxialquilo o aromático lineal o ramificado;

R₄ es un grupo alquilo, hidroxialquilo o aromático lineal o ramificado;

R₅ es un grupo alquilo, hidroxialquilo o aromático lineal o ramificado; y

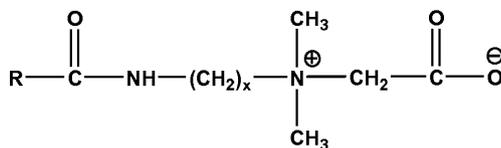
cualquiera de R₂, R₄ o R₅ se puede unir en una estructura cíclica; y

Y es -N(H)-, -N(R₃)-, -O-, -S-; y

X es -CO₂-, -SO₃-, o -SO₄- o fosfato o fosfonato.

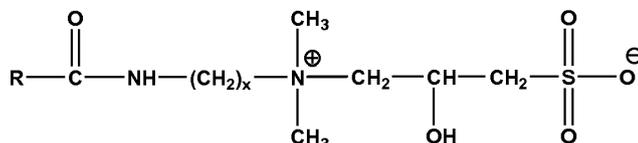
Ejemplos de tensioactivos zwitteriónicos incluyen:

5 Alquilamidoalquilbetaínas de fórmula:



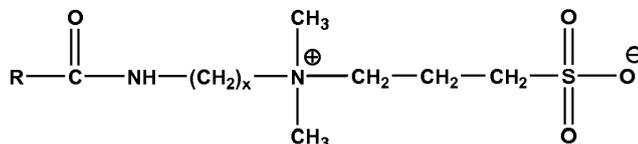
10 donde RCO = acilo C₆ - C₂₄ (saturado o insaturado) o mezclas de los mismos y X = 1 - 4. Los ejemplos incluyen cocamidoetilbetaína (RCO = coco acilo, x = 2), cocamidopropilbetaína (RCO = coco acilo, x = 3), lauramidopropilbetaína (RCO = lauroílo, y x = 3), miristamidopropilbetaína (RCO = miristoílo, y x = 3), sojamidopropilbetaína (R = acilo de soja, x = 3), y oleamidopropilbetaína (RCO = oleoílo, y x = 3).

15 Hidroxisulfuros de alquilamidoalquilo de fórmula:



20 donde RCO = acilo C₆ - C₂₄ (saturado o insaturado) o mezclas de los mismos. Los ejemplos incluyen cocamidopropil hidroxisultaína (RCO = cocoacilo, X = 3), lauramidopropil hidroxisultaína (RCO = lauroílo, y X = 3), miristamidopropil hidroxisultaína (RCO = miristoílo, y X = 3) y oleamidopropil hidroxisultaína (RCO = oleoílo y X = 3).

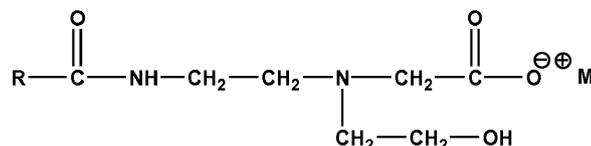
Alquilamidoalquil sultaínas de fórmula:



25 donde RCO = acilo C₆ - C₂₄ (saturado o insaturado) o mezclas de los mismos. Los ejemplos incluyen cocamidopropilsultaína (RCO = coco acilo, x = 3), lauramidopropilsultaína (RCO = lauroílo, y x = 3), miristamidopropilsultaína (RCO = miristoílo, y x = 3), sojamidopropilbetaína (RCO = acilo de soja, x = 3), y oleamidopropilbetaína (RCO = oleoílo, y x = 3).

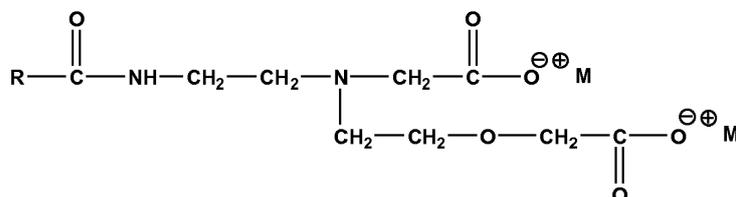
30

Anfoacetatos de la fórmula:



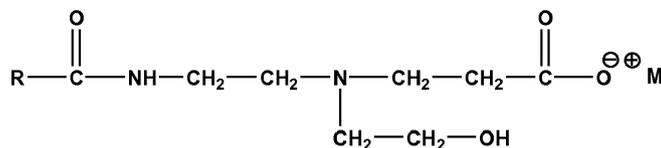
35 donde RCO = acilo C₆ - C₂₄ (saturado o insaturado) o mezclas de los mismos y M⁺ = catión monovalente. Los ejemplos incluyen lauroamfoacetato de sodio (RCO = lauroílo y M⁺ = Na⁺) y cocoamfoacetato de sodio (RCO = cocoacilo y M⁺ = Na⁺).

40 Anfodiacetatos de la fórmula:



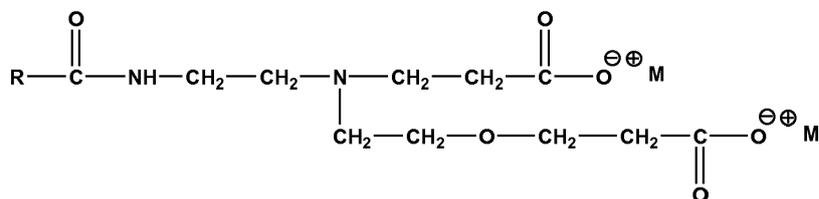
donde RCO = acilo C₆ - C₂₄ (saturado o insaturado) o mezclas de los mismos y M⁺ = catión monovalente. Los ejemplos incluyen lauroanfodiacetato disódico (RCO = lauroilo y M = Na⁺) y cocoanfodiacetato disódico (RCO = cocoacilo y M = Na⁺).

5 Anfopropionatos de la fórmula:



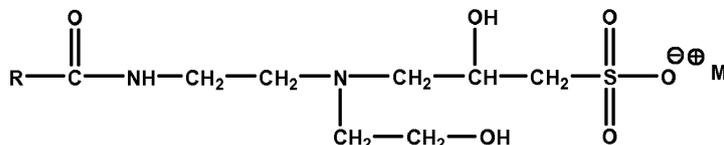
10 donde RCO = acilo C₆ - C₂₄ (saturado o insaturado) o mezclas de los mismos y M⁺ = catión monovalente. Los ejemplos incluyen lauroanfopropionato de sodio (RCO = lauroilo y M⁺ = Na⁺) y cocoanfopropionato de sodio (RCO = coco acilo y M⁺ = Na⁺).

Anfodipropionatos de la fórmula:



15 donde RCO = acilo C₆ - C₂₄ (saturado o insaturado) o mezclas de los mismos y M⁺ = catión monovalente. Los ejemplos incluyen lauroanfodipropionato de disodio (RCO = lauroilo y M⁺ = Na⁺) y cocoanfodipropionato de disodio (RCO = cocoacilo y M⁺ = Na⁺).

20 Anfodihidroxipropilsulfonatos de fórmula:

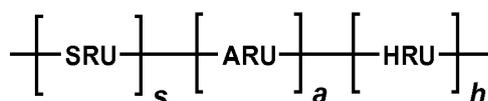


25 donde RCO = acilo C₆ - C₂₄ (saturado o insaturado) o mezclas de los mismos y M⁺ = catión monovalente, como lauroanfodihidroxipropilsulfonato de sodio (RCO = lauroilo y M⁺ = Na⁺) y cocoanfodihidroxipropilsulfonato de sodio (RCO = coco acilo y M⁺ = Na⁺).

30 Otros ejemplos incluyen anfodihidroalquilfosfatos y óxidos de alquilamidoalquilamina.

35 Las composiciones de la presente invención contienen un copolímero anfifílico superhidrofílico (SAC). Según ciertas realizaciones, el SAC se usa en una concentración de más de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 30 % en peso de SAC activo en la composición. Preferentemente, el SAC está en una concentración de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 % en peso de activo, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 % en peso de activo, incluso más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 % en peso de activo de activo SAC en la composición. En ciertas otras realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención comprenden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 % en peso de activo, más preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 15 % en peso de activo o de aproximadamente 1,5 % a aproximadamente 10 % en peso de SAC activo en la composición.

40 Como se usa en el presente documento, la expresión "copolímero anfifílico superhidrofílico" ("SAC") se define como un copolímero que puede estar representado por la siguiente estructura general:

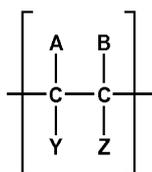


45 en la que una "SRU" es una unidad de repetición superhidrofílica como se define en el presente documento, una "ARU" es una unidad de repetición anfifílica como se define en el presente documento, una "HRU" es una unidad de repetición hidrofílica como se define en el presente documento, en la que s ≥ 2, a > 0, h ≥ 0, y el número total de unidades de repetición, s+a+h está entre 4 y aproximadamente 1000. El término "entre", cuando se usa en el presente documento

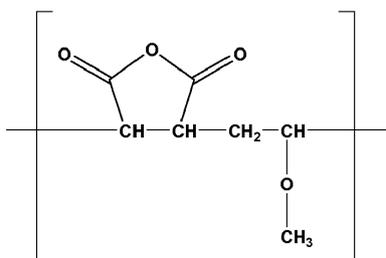
para especificar un intervalo tal como "entre 4 y aproximadamente 1000", incluye los puntos finales, por ejemplo, "4" y "aproximadamente 1000". El número total de unidades de repetición en el SAC se basa en el peso molecular promedio en peso (M_w) del SAC; por lo tanto, el número de unidades de repetición, como se discute en el presente documento, también es "promedio en peso". Además, todos los pesos moleculares descritos en el presente documento

- 5 están en las unidades de Dalton (Da). Como reconocerá un experto en la técnica, el patrón de unidades de repetición (SRU, ARU, HRU) incorporadas en los SAC de la presente invención es generalmente aleatorio; sin embargo, también pueden tener patrones de incorporación alternativos, estadísticos o de bloques. Además, las arquitecturas SAC pueden ser lineales, en forma de estrella, ramificadas, hiperramificadas, dendríticas o similares.
- 10 Los expertos en la técnica reconocerán que el número total de unidades repetidas en un SAC (SRU + ARU + HRU, es decir, $s + a + h$ en la fórmula anterior) es sinónimo del término "grado de polimerización" ("DP") de SAC.

Una "unidad de repetición" como se define en el presente documento y se conoce en la técnica es el átomo o grupo de átomos más pequeño (con átomos o grupos pendientes, si corresponde) que comprende una parte de la estructura esencial de una macromolécula, oligómero, bloque o cadena, cuya repetición constituye una macromolécula regular, una molécula de oligómero regular, un bloque regular o una cadena regular (definición de Glossary of Basic Terms in Polymer Science, A. D. Jenkins et al. Pure Appl. Chem. 1996 68, 2287-2311.) Como reconocerán los expertos en la técnica a la luz de la descripción en el presente documento y del conocimiento de la técnica, el esqueleto de un polímero derivado de monómeros etilénicamente insaturados comprende unidades de repetición que incluyen una o dos, o en el caso de los polímeros alternos cuatro átomos de carbono que estaban insaturados en los monómeros antes de la polimerización, y cualquier grupo pendiente de dichos carbonos. Por ejemplo, la polimerización de un monómero etilénicamente insaturado de fórmula: (A) (Y) C = C (B) (Z) generalmente dará como resultado un polímero que comprende unidades de repetición de la fórmula:

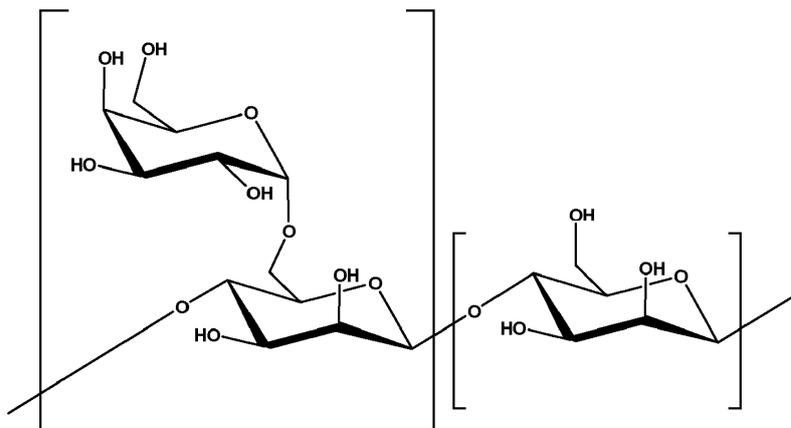


que comprende los dos carbonos previamente insaturados del monómero y sus grupos pendientes (ejemplos de los cuales se describen a continuación en el presente documento, por ejemplo, en las descripciones de SRU, ARU y HRU). Sin embargo, si los grupos pendientes de los dos carbonos son los mismos que, por ejemplo, en la fórmula anterior, A-C-Y y B-C-Z son el mismo resto, cada una de dichas unidades de carbono y sus grupos pendientes (A-C-Y o B-C-Z, son los mismos) se consideran unidades de repetición que comprenden solo un carbono previamente insaturado del monómero (por ejemplo, la unidad de repetición de un homopolímero derivado de etileno, $H_2C = CH_2$ es $[- CH_2 -]$ no $[- CH_2CH_2 -]$). Con respecto solo a los copolímeros alternos, que, como se conoce en la técnica, se definen como los polímeros en los que las unidades de repetición derivadas de los dos comonómeros se alternan consistentemente en todo el polímero (en oposición a la polimerización aleatoria de comonómeros para formar un polímero en el cual las unidades de repetición derivadas de los dos monómeros se unen al azar a lo largo del polímero o la copolimerización en bloque de los comonómeros para formar bloques no alternantes de unidades de repetición derivadas de los dos monómeros), la unidad de repetición se define como la unidad derivada de uno de cada uno de los comonómeros que comprenden cuatro carbonos que previamente se habían insaturado etilénicamente en los dos comonómeros antes de la polimerización. Es decir, el anhídrido maleico y el éter de vinilmetilo se utilizan en la técnica para formar un copolímero alternante, poli(anhídrido maleico-*alt*-éter de vinilmetilo) con unidades repetidas de la estructura:

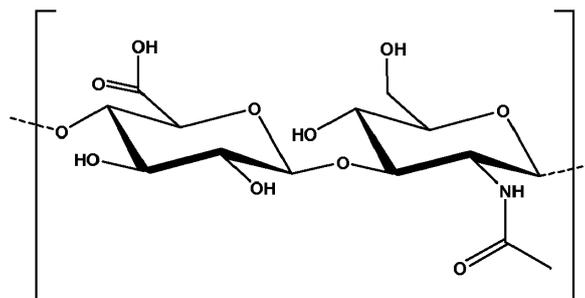


Para los polímeros basados en sacáridos cuyo esqueleto se forma al unir los anillos de azúcar, la unidad de repetición generalmente comprende los grupos de anillo de azúcar y pendiente (como se muestra a continuación en el presente documento, por ejemplo, en las descripciones de SRU, ARU y HRU). Ejemplos de tales unidades de repetición también incluyen las unidades de repetición del anillo de azúcar con anillos de azúcar pendientes, por ejemplo, los galactomananos son polisacáridos que comprenden un esqueleto de manosa (basado en monosacáridos). Pendientes de algunos pero no todos los grupos de manosa en el esqueleto (y dispuestos de forma aleatoria o en bloque) son grupos de galactosa pendientes. Como entenderán fácilmente los expertos en la técnica, esta estructura se describe

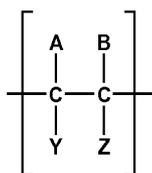
mejor como que tiene dos unidades de repetición, manosa y manosa-galactosa.



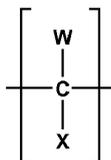
- 5 Para los polímeros basados en sacáridos alternos, la unidad de repetición son los dos anillos de azúcar derivados de los monómeros basados en azúcar alternos y sus grupos pendientes. Por ejemplo, el hialuronano es un copolímero de sacárido alterno derivado de dos sacáridos, ácido D-glucurónico y D-N-acetilglucosamina que se alternan para dar unidades de repetición de disacáridos.



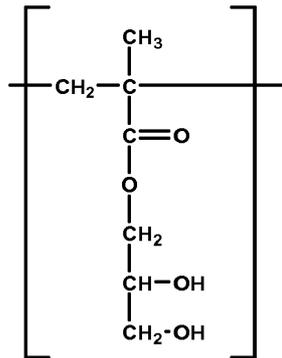
- 10 Como se usa en el presente documento, la expresión "unidad de repetición superhidrofílica" ("SRU") se define como una unidad de repetición que comprende dos o más restos hidrofílicos y ningún resto hidrófobo. Por ejemplo, las SRU pueden derivarse de monómeros etilénicamente insaturados que tienen dos o más restos hidrofílicos y ningún resto hidrófobo, incluidas las unidades de repetición de las fórmulas generales:



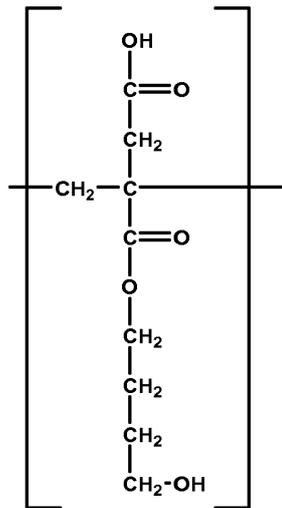
- 20 en las que A, B, Y y Z incluyen colectivamente al menos dos restos hidrofílicos y ningún resto hidrófobo; o



- 25 en las que W y X incluyen colectivamente al menos dos restos hidrofílicos. Los ejemplos ilustrativos de tales SRU incluyen, pero sin limitaciones, los derivados de monómeros superhidrofílicos descritos en el presente documento y similares, tales como:



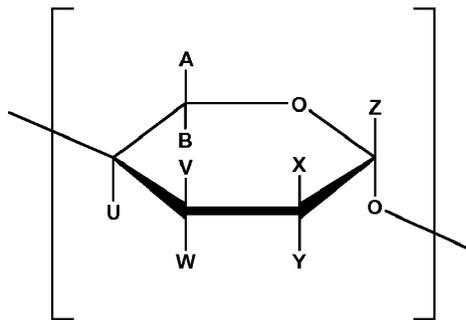
que deriva de metacrilato de glicerilo; u otros tales como:



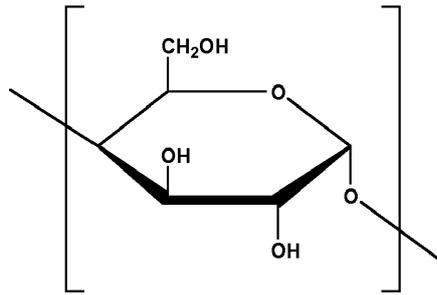
5

que deriva de itaconato de 4-hidroxitulio; y similares.

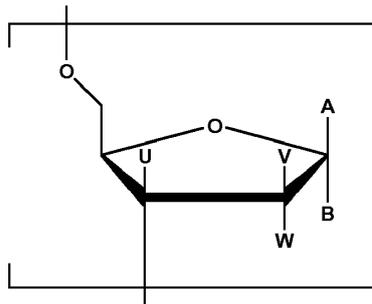
10 Otros ejemplos de SRU incluyen unidades de repetición basadas en sacáridos que incluyen unidades de repetición derivadas de fructosa, glucosa, galactosa, manosa, glucosamina, ácido manurónico, ácido glucurónico y similares, tales como:



15 en las que A, B, U, V, W, X, Y y Z incluyen colectivamente al menos dos restos hidrofílicos y ningún resto hidrófobo, un ejemplo de los cuales incluye

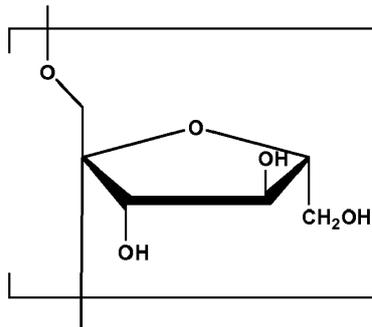


que es una SRU $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -D-glucosa; o



5

en las que A, B, U, V y W incluyen colectivamente al menos dos restos hidrofílicos y ningún resto hidrófobo, un ejemplo de los cuales incluye

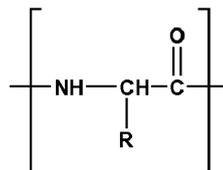


10

una SRU $\alpha(2 \rightarrow 1)$ -D-fructosa; y similares. Como reconocerán los expertos en la técnica, las unidades de repetición de monosacáridos pueden unirse de varias maneras, es decir, a través de varios carbonos en el anillo de azúcar, por ejemplo, $(1 \rightarrow 4)$, $(1 \rightarrow 6)$, $(2 \rightarrow 1)$, etc. Cualquiera de dichos enlaces, o combinaciones de los mismos, puede ser adecuado para su uso en el presente documento en SRU, ARU o HRU de monosacáridos.

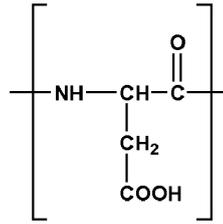
15

Otros ejemplos de SRU incluyen unidades de repetición derivadas de aminoácidos, que incluyen, por ejemplo, unidades de repetición de la fórmula:



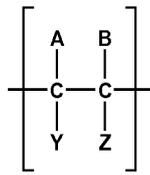
20

en la que R incluye una unidad de repetición hidrofílica, cuyos ejemplos incluyen



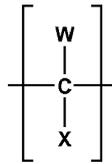
una SRU de ácido aspártico, y similares.

- 5 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "unidad de repetición anfífilica" ("ARU") se define como una unidad de repetición que comprende al menos un resto hidrofílico y al menos un resto hidrófobo. Por ejemplo, las ARU pueden derivarse de monómeros etilénicamente insaturados que tienen al menos un resto hidrofílico y al menos un resto hidrófobo, incluidas unidades de repetición de las fórmulas generales



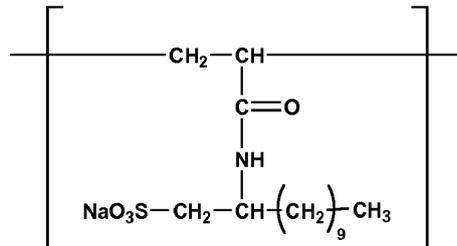
10

en las que A, B, Y y Z incluyen colectivamente en un resto hidrofílico y al menos un resto hidrófobo; o



15

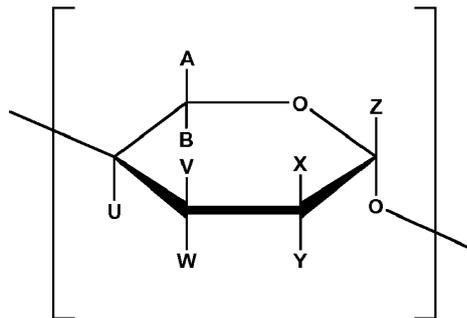
en la que W y X incluyen colectivamente en un resto hidrofílico y al menos un resto hidrófobo; ejemplos de los cuales incluyen



20

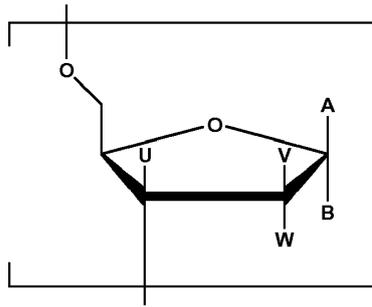
unidad de repetición anfífilica (ARU) de 2-acrilamidododecilsulfonato de sodio, y similares.

- 25 Otros ejemplos de ARU incluyen unidades de repetición basadas en sacáridos que incluyen unidades de repetición derivadas de incluir unidades de repetición derivadas de fructosa, glucosa, galactosa, manosa, glucosamina, ácido manurónico, ácido glucurónico y similares, tales como:

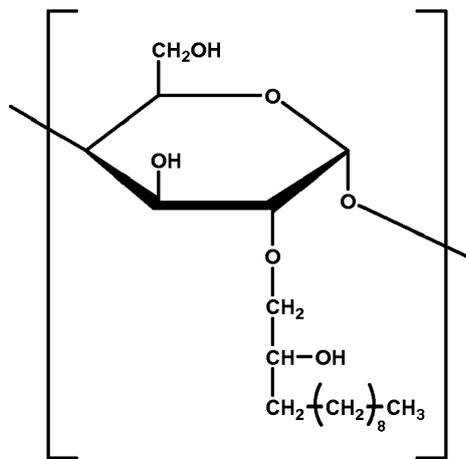


30

o en las que A, B, U, V, W, X, Y y Z incluyen colectivamente al menos un resto hidrofílico y al menos un resto hidrófobo,

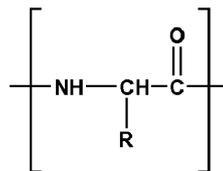


5 en la que A, B, U, V y W incluyen colectivamente al menos un resto hidrofílico y al menos un resto hidrófobo, ejemplos de los cuales incluyen

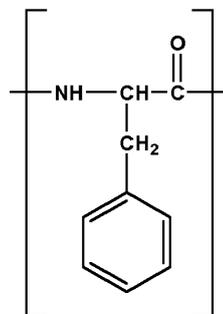


10 ARU α (1 \rightarrow 4) -D-glucosa modificada con 1,2-epoxidodecano, y similares.

Otros ejemplos de ARU incluyen unidades de repetición derivadas de aminoácidos, que incluyen, por ejemplo, unidades de repetición de la fórmula:

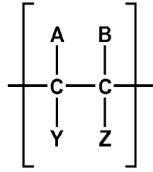


15 en la que R incluye un grupo hidrofóbico, ejemplos de los cuales incluyen

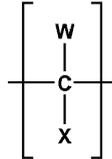


20 una ARU de fenilalanina; y similares

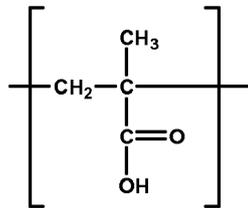
25 Como entenderán fácilmente los expertos en la técnica, la expresión "unidad de repetición hidrofílica" ("HRU") se define como una unidad de repetición que comprende uno y solo un resto hidrofílico y ningún resto hidrófobo. Por ejemplo, las HRU pueden derivarse de monómeros etilénicamente insaturados que tienen dos o más restos hidrofílicos y ningún resto hidrófobo, incluidas las unidades de repetición de las fórmulas generales



5 en las que A, B, Y y Z incluyen colectivamente uno y solo un resto hidrofílico y ningún resto hidrófobo; o

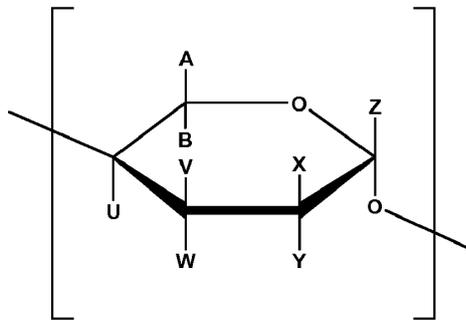


10 en la que W y X incluyen colectivamente uno y solo un resto hidrofílico y ningún resto hidrófobo; ejemplos de los cuales incluyen

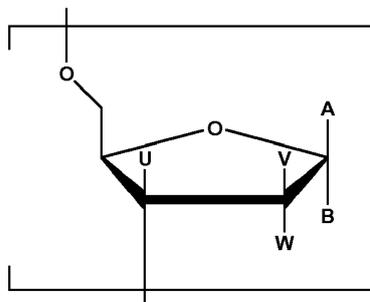


unidad de repetición hidrofílica (HRU) de ácido metacrílico; y similares.

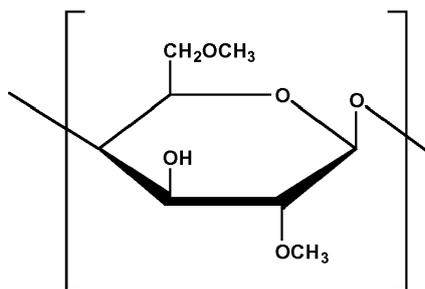
15 Otros ejemplos de HRU incluyen unidades de repetición basadas en sacáridos que incluyen unidades de repetición derivadas de fructosa, glucosa, galactosa, manosa, glucosamina, ácido manurónico, ácido glucurónico y similares, tales como:



20 en las que A, B, U, V, W, X, Y y Z incluyen colectivamente uno y solo un resto hidrofílico y ningún resto hidrófobo, o

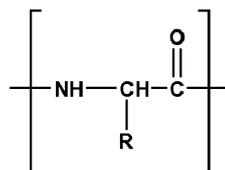


25 en la que A, B, U, V, W, X, Y y Z incluyen colectivamente un resto hidrofílico y ningún resto hidrófobo. Un ejemplo de unidad de repetición hidrofílica basada en sacárido incluye metilcelulosa HRU (poli[α(1→4)-D-glucosa] sustituida con metilo, DS = 2,0)

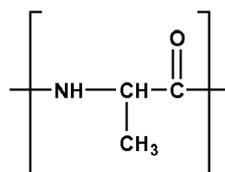


Otros ejemplos de HRU incluyen unidades de repetición derivadas de aminoácidos, que incluyen, por ejemplo, unidades de repetición de fórmula:

5



en la que R no es un resto hidrofílico ni hidrófobo, un ejemplo de los cuales incluye



10

HRU de alanina; y similares. Como reconocerá un experto en la técnica, en cualquiera de las fórmulas del presente documento, los ejemplos de restos que no son ni hidrofílicos ni hidrófobos incluyen hidrógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, acetoxi C₁-C₃ y similares.

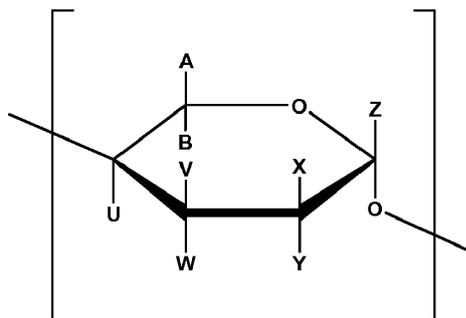
15

Preferentemente, en el copolímero anfifílico superhidrofílico (SAC) de la invención, la SRU se selecciona del grupo que consiste en:

20

i) monómeros etilénicamente insaturados que tienen dos o más restos hidrofílicos y ningún resto hidrófobo;

ii) unidades de repetición basadas en sacáridos derivadas de fructosa, glucosa, galactosa, manosa, glucosamina, ácido manurónico o ácido glucurónico, tales como:

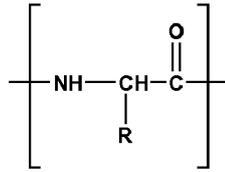


25

en las que A, B, U, V, W, X, Y y Z incluyen colectivamente uno y solo un resto hidrofílico y ningún resto hidrófobo;

iii) unidades de repetición derivadas de aminoácidos, que incluyen, por ejemplo, unidades de repetición de la fórmula:

30

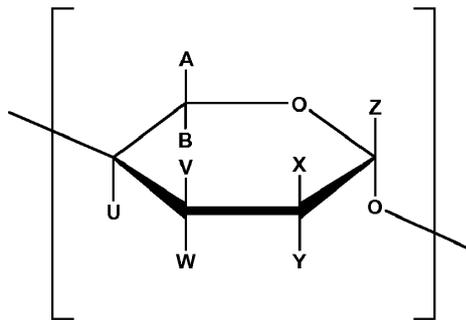


en la que R incluye una unidad de repetición hidrofílica; y

5 la ARU se selecciona del grupo que consiste en:

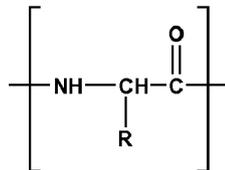
i) monómeros etilénicamente insaturados que tienen al menos un resto hidrofílico y al menos un resto hidrófobo;

10 ii) unidades de repetición basadas en sacáridos derivadas de fructosa, glucosa, galactosa, manosa, glucosamina, ácido manurónico o ácido glucurónico, tales como:



15 en las que A, B, U, V, W, X, Y y Z incluyen colectivamente al menos un resto hidrofílico y al menos un resto hidrófobo;

iii) unidades de repetición derivadas de aminoácidos, que incluyen, por ejemplo, unidades de repetición de la fórmula:



20

en las que R incluye un grupo hidrófobo; y

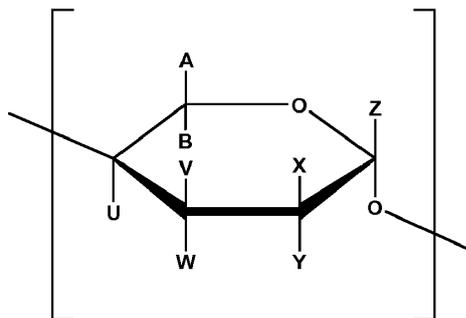
25 la HRU se selecciona del grupo que consiste en:

25

i) monómeros etilénicamente insaturados que tienen uno y solo un resto hidrofílico y ningún resto hidrófobo;

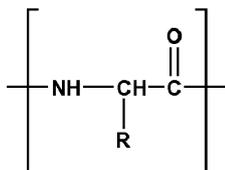
ii) unidades de repetición basadas en sacáridos derivadas de fructosa, glucosa, galactosa, manosa, glucosamina, ácido manurónico o ácido glucurónico, tales como:

30



en las que A, B, U, V, W, X, Y y Z incluyen colectivamente uno y solo un resto hidrofílico y ningún resto hidrófobo;

iii) unidades de repetición derivadas de aminoácidos, que incluyen, por ejemplo, unidades de repetición de la fórmula:

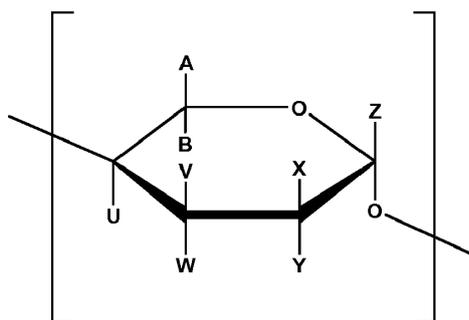


5

en las que R no es un resto hidrofílico ni hidrófobo.

Preferentemente, en el copolímero anfílico superhidrofílico (SAC) de la invención, la SRU, la HRU y la ARU son todas unidades de repetición basadas en sacáridos derivadas de fructosa, glucosa, galactosa, manosa, glucosamina, ácido manurónico o ácido glucurónico, tales como:

10



en la que:

15

en la SRU, A, B, U, V, W, X, Y y Z incluyen colectivamente al menos dos restos hidrofílicos y ningún resto hidrófobo;

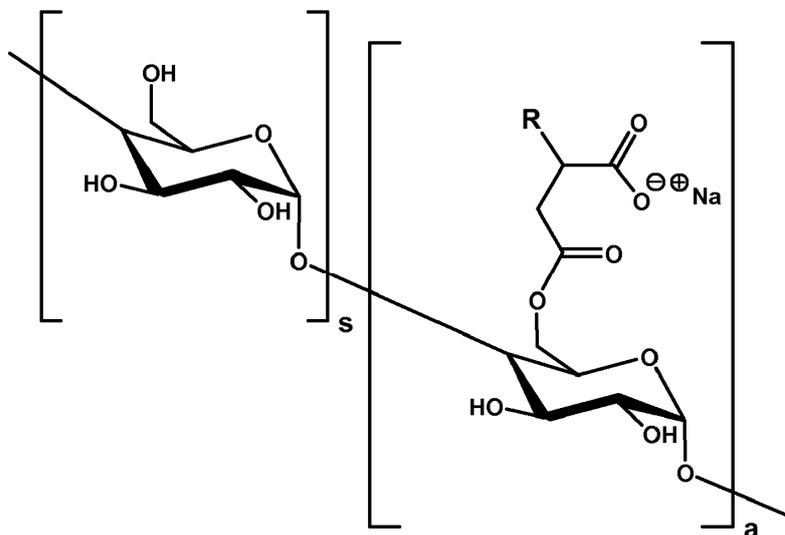
en la ARU, A, B, U, V, W, X, Y y Z incluyen colectivamente al menos un resto hidrofílico y al menos un resto hidrófobo;

20

y en la HRU, A, B, U, V, W, X, Y y Z incluyen colectivamente uno y solo un resto hidrofílico y ningún resto hidrófobo.

Preferentemente, el SAC para uso en la presente invención es un polímero que tiene múltiples funcionalidades hidroxilo que luego se modifica después de la polimerización para convertir algunas de las unidades de repetición en las ARU. Se prefiere particularmente que el polímero, por ejemplo, un almidón, tal como un polímero de dextrina de almidón, se esterifique con un anhídrido alqueniilsuccínico para convertir algunas de las unidades de anhidroglucosa superhidrofílica en ARU. La estructura de uno de tales SAC resultantes adecuados puede ser el alqueniilsuccinato de dextrina sódica C-6, representado a continuación:

25



30

Por ejemplo, el SAC puede ser un dodecenilsuccinato de dextrina de sodio, si R = C₁₂H₂₃. Como reconocerá un experto

en la técnica, dichos ésteres de succinato de alqueno de polisacáridos se pueden sintetizar como se describe en, por ejemplo, el documento U.S. 2.661.349. Dependiendo de la naturaleza de las condiciones de reacción, la arquitectura molecular, el tipo de unidades de repetición de azúcar, los puntos de ramificación y el peso molecular, la modificación de las unidades de repetición de azúcar (AGU) también puede ocurrir en las posiciones C-2, C-3 o C-4 además de la posición C-6 que se ha mostrado anteriormente.

Los copolímeros anfífilos superhidrofílicos derivados de la reacción del polisacárido de partida con el reactivo hidrófobo pueden comprender un polisacárido unido con el reactivo hidrófobo. Preferentemente, el SAC es un polisacárido basado en almidón modificado con uno o más reactivos hidrófobos. Los ejemplos de almidones adecuados incluyen los derivados de plantas tales como maíz, trigo, arroz, tapioca, patata, sagú y similares. Dichos almidones pueden ser de una variedad nativa o los desarrollados mediante cultivo de plantas o por manipulación de genes. Preferentemente, los almidones incluyen las versiones céreas de tales almidones (que contienen menos del 5 % de amilosa), almidones con alto contenido de amilosa (que contienen más del 40 % de amilosa), aquellos con una longitud de cadena modificada (tales como los divulgados en la patente de Estados Unidos n.º 5.954.883), y/o combinaciones de los mismos. Preferentemente, el almidón de partida es almidón de patata o almidón de tapioca. Se prefiere particularmente que el almidón de partida sea almidón de patata. Preferentemente, el almidón de partida es un almidón de patata céreo o almidón de tapioca céreo. Se prefiere particularmente que el almidón de partida sea un almidón de patata céreo.

El polisacárido a base de almidón puede modificarse disolviendo dicho almidón de bajo peso molecular o "dextrina" en agua y haciendo reaccionar dicho almidón con un reactivo hidrófobo. El almidón se procesa deseablemente para disminuir su peso molecular mediante técnicas conocidas en la materia, por ejemplo, la acción del ácido y el calor, el procesamiento enzimático o térmico. El almidón de bajo peso molecular se puede disolver en agua, con calentamiento opcional, para formar una solución acuosa y el pH de la solución acuosa se ajusta a aproximadamente 2,0 por adición de un ácido, como un ácido mineral (por ejemplo, ácido clorhídrico), a la solución. Para minimizar la eliminación de agua al final de la reacción, se prefiere que la solución de almidón se prepare con los sólidos más altos posibles. Preferentemente, un intervalo de trabajo adecuado para sólidos acuosos del almidón de bajo peso molecular es de aproximadamente 10 % a aproximadamente 80 % de almidón en base al peso total de la solución. Más preferentemente, el porcentaje de sólidos del almidón de bajo peso molecular es de aproximadamente 25 % a aproximadamente 75 % basado en el peso total de la solución. Más preferentemente, el porcentaje de sólidos del almidón de bajo peso molecular puede ser de aproximadamente el 35 % a aproximadamente el 70 % en peso de la solución total.

En una etapa adicional, la conversión de algunas de las unidades de anhidroglucosa superhidrofílica en ARU se puede hacer haciendo reaccionar uno o más reactivos hidrofóbicos (por ejemplo, anhídrido alqueno succínico) con el almidón en la solución acuosa a un pH de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 40 °C durante aproximadamente 21 horas para formar una solución acuosa de SAC. Luego se pueden realizar etapas adicionales del proceso, como enfriar la solución acuosa de SAC a aproximadamente 23 °C y neutralizar la solución a un pH de aproximadamente 7,0. En una realización de la invención, el pH se ajusta utilizando un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico.

Preferentemente, el polisacárido basado en almidón se modifica con anhídrido alqueno succínico. Se prefiere particularmente que los anhídridos alqueno succínicos sean anhídrido dodecenilsuccínico (DDSA). Los niveles de tratamiento de ejemplo de la DDSA, sobre la base seca de bajo peso molecular, varían de aproximadamente 3 a aproximadamente 25 %. Preferentemente, el nivel de tratamiento puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 % de DDSA basado en el peso seco de almidón de partida de bajo peso molecular.

Preferentemente, el SAC es dodecenilsuccinato de almidón de patata hidrolizado con sodio. Preferentemente, el SAC es dodecenilsuccinato de almidón de patata hidrolizado con sodio y la composición comprende de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 30 % de dodecenilsuccinato de almidón de patata hidrolizado con sodio.

Preferentemente, el copolímero anfífilo superhidrofílico se deriva de la reacción del polisacárido de partida y DDSA, el DDSA unido en el polisacárido basado en almidón puede ser de aproximadamente 3 a aproximadamente 15 % basado en el peso de almidón seco. Más preferentemente, el DDSA unido estará entre 5 y 12 % basado en el peso seco del almidón.

La solución que contiene el polisacárido de bajo peso molecular se puede poner en contacto con el DDSA utilizando una agitación suficiente para mantener el DDSA uniformemente dispersado en toda la solución. La reacción puede realizarse a temperaturas entre 25 °C y 60 °C, mientras que el pH de la reacción se mantiene entre aproximadamente 7,0 y aproximadamente 9,0 mediante la adición lenta y controlada de una base adecuada. Algunos ejemplos de tales materiales de base adecuados incluyen, pero sin limitaciones, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, sodio, carbonato, carbonato de potasio y óxido de calcio (cal) y similares.

Preferentemente, el reactivo hidrófobo es una versión altamente ramificada de DDSA que contiene una cadena lateral de 12 carbonos hecha de tetramerización de propeno. Se ha encontrado que cuando el tetrapropeno reacciona con el anhídrido maleico en una reacción de tipo eno, forma un anhídrido tetrapropeno succínico altamente ramificado (TPSA). Debido a que este material es un aceite ligeramente viscoso y tiene una solubilidad en agua aceptable (por ejemplo,

a aproximadamente 2-5 % en agua a 23 °C), este reactivo es capaz de reaccionar favorablemente con el polisacárido de bajo peso molecular. En una realización de la presente invención, por lo tanto, el reactivo hidrófobo usado para modificar el almidón de bajo peso molecular puede ser TPSA.

5 Preferentemente, el polisacárido basado en almidón se modifica con un compuesto cuaternario de cadena larga que tiene al menos una cadena que contiene 3 o más átomos de carbono. En otra realización, el compuesto cuaternario de cadena larga tiene al menos una cadena que contiene 6 o más y más preferentemente 12 o más átomos de carbono, tal como cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil-dimetildodecilamonio (vendido comercialmente como QUAB(r) 342) o forma de epóxido de dicho compuesto, cloruro de 2,3 epoxipropildimetildodecilamonio.

10 Preferentemente, el uno o más reactivos hidrófobos puede ser una combinación de reactivos, tales como, por ejemplo, un anhídrido succínico y un compuesto de amonio cuaternario de cadena larga. Un hidróxido de dialquilo, tal como anhídrido de estearilo, también puede ser adecuado en la presente invención.

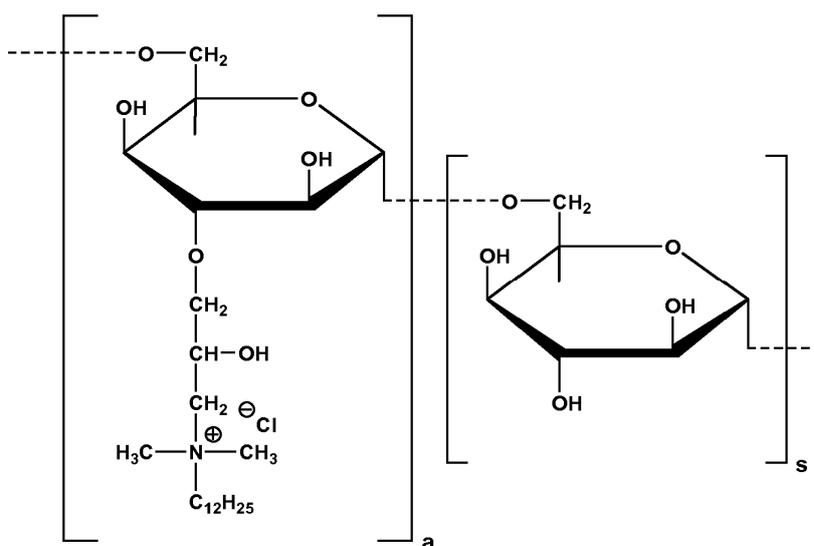
15 Preferentemente, el SAC es un polisacárido a base de almidón modificado con un reactivo hidrófobo, en el que el reactivo hidrófobo es un cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil-dimetildodecilamonio o anhídrido dodecenil-succínico.

20 Preferentemente, el reactivo hidrófobo tiene un peso molecular mayor que aproximadamente 220. Preferentemente, el reactivo hidrófobo tiene un peso molecular mayor que aproximadamente 250.

25 Preferentemente, el polisacárido basado en almidón modificado tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 200.000. En ciertas realizaciones preferidas, el polisacárido basado en almidón modificado tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 1.000 a 25.000 o 1.500 a 15.000 y más preferentemente de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 10.000. Los pesos moleculares desvelados en el presente documento son pesos moleculares promedio en peso medidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrados con un patrón de poli (metacrilato de metilo) (PMMA).

30 Además de los polisacáridos a base de almidón, otros polisacáridos son adecuados para su uso en la presente invención. Dichos polisacáridos pueden derivar de fuentes vegetales y aquellos basados en unidades de repetición de tipo azúcar. Algunos ejemplos no limitantes de estos polisacáridos son goma guar, xantana, pectina, carragenina, goma de algarrobo y celulosa, incluidos los derivados físicos y modificados químicamente de los anteriores. En realizaciones de la invención, la degradación física, química y enzimática de estos materiales puede ser necesaria para reducir el peso molecular al intervalo deseado para proporcionar la viscosidad para la aplicación deseada. La modificación química también se puede realizar para proporcionar propiedades funcionales adicionales (por ejemplo, catiónicas, aniónicas o no iónicas), tal como el tratamiento con óxido de propileno (PO), óxido de etileno (OE), cloruros de alquilo (alquilación) y esterificación, tal como cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio, tripolifosfato de sodio, ácido cloroacético, epíclorhidrina, oxícloruro de fósforo y similares.

40 Otro ejemplo no limitativo de un SAC derivado de la modificación posterior a la polimerización de un polisacárido incluye:



45 Dextrano (poli [α (1 \rightarrow 6) -d-glucosa]) modificado con cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropilaurildimetilamonio; y similares.

Las composiciones de la presente invención contienen ácido orgánico. Los ácidos orgánicos adecuados incluyen cualquier ácido orgánico cosméticamente aceptable. Los ácidos orgánicos adecuados incluyen, pero sin limitaciones,

por ejemplo, ácido cítrico, ácido acético, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico, combinaciones de dos o más de los mismos o similares.

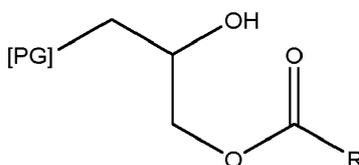
Se puede usar cualquier cantidad adecuada de ácido orgánico en las composiciones de la presente invención. En ciertas realizaciones, las composiciones comprenden de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 5 % en peso, más preferentemente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 2,5 % en peso, e incluso más preferentemente de aproximadamente 0,25 % a aproximadamente 2 % en peso de ácido orgánico.

En ciertas realizaciones de la presente invención, la composición puede comprender además un tensioactivo no iónico. Como se usa en el presente documento, la expresión "tensioactivo no iónico" se refiere a una molécula de tensioactivo que no tiene carga electrostática. Cualquiera de una variedad de tensioactivos no iónicos es adecuado para uso en la presente invención. Los ejemplos de tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, entre otros, etoxilatos de ácidos grasos o alcoholes grasos, etoxilatos de monoglicéridos, etoxilatos de éster de sorbitán, alquil poliglicósidos, mezclas de los mismos, y similares. Ciertos tensioactivos no iónicos preferidos incluyen derivados de polietilenoxi de ésteres de polioliol, en la que el derivado de polietilenoxi del éster de polioliol (1) deriva de (a) un ácido graso que contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22, y preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 14 átomos de carbono, y (b) un polioliol seleccionado de sorbitol, sorbitán, glucosa, α -metil glucósido, poliglucosa que tiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 residuos de glucosa por molécula, glicerina, pentaeritritol y mezclas de los mismos, (2) contiene un promedio de aproximadamente 10 a aproximadamente 120, y preferentemente aproximadamente 20 a aproximadamente 80 unidades etilenoxi; y (3) tiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 residuos de ácidos grasos por mol de derivado de polietilenoxi de éster de polioliol. Los ejemplos de dichos derivados de polietilenoxi preferidos de los ésteres de polioliol incluyen, pero sin limitaciones, laurato de sorbitán PEG-80 y polisorbato 20. El laurato de sorbitán PEG-80 es un monoéster de sorbitano de ácido láurico etoxilado con un promedio de aproximadamente 80 moles de óxido de etileno. El polisorbato 20 es el monoéster de laurato de una mezcla de sorbitol y anhídridos de sorbitol condensados con aproximadamente 20 moles de óxido de etileno.

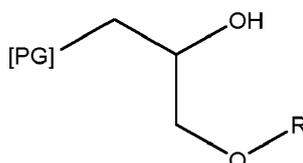
Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados incluye alquilglucósidos o poliglucósidos de cadena larga, que son los productos de condensación de (a) un alcohol de cadena larga que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 22 y, preferentemente, de aproximadamente 8 a aproximadamente 14 átomos de carbono, con (b) glucosa o un polímero que contiene glucosa. Los alquilglucósidos preferidos comprenden de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 residuos de glucosa por molécula de alquilglucósido. Un glucósido preferido es decilglucósido, que es el producto de condensación de alcohol decílico con un oligómero de glucosa.

Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados incluye tensioactivo no iónico poliglicerol. Los ejemplos de tensioactivos no iónicos de poliglicerol incluyen, pero sin limitaciones, ésteres de poliglicerol (PGE), tales como poliglicerol-10 laurato.

Como se usa en el presente documento, la expresión "tensioactivo no iónico poliglicerilo" significa una molécula anfifílica que comprende uno o más segmentos hidrofílicos no iónicos que comprenden un resto poliglicerilo y uno o más restos hidrófobos. Los ejemplos de tensioactivos no iónicos de poliglicerilo incluyen, pero sin limitaciones, ésteres de poliglicerilo (PGE), tales como laurato de poliglicerilo-10 donde PG = resto poliglicerilo que comprende diez (10) unidades de repetición de glicerilo, y $R = C_{11}H_{23}$:

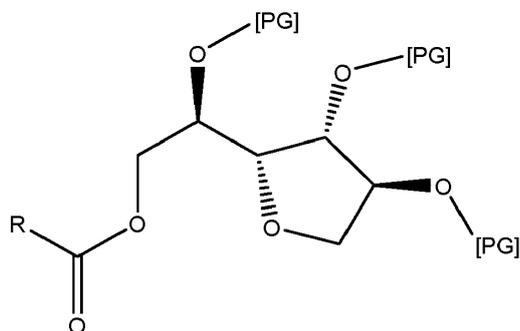


así como, poligliceril-10 caprilato/caprato, poligliceril-10 cocoato, poligliceril-10 miristato, poligliceril-10 palmitato, poligliceril-10 oleato, poligliceril-12 laurato, y similares. Los PGE de la presente invención pueden incluir restos de poliglicerilo que llevan sustituciones múltiples de ésteres (es decir, los PGE pueden ser monoésteres, diésteres, triésteres, etc.). Otros agentes tensioactivos no iónicos de poliglicerilo incluyen éteres de poliglicerilo, tales como poligliceril-10 lauril éter, en la que PG = resto poliglicerilo que comprende 10 unidades de repetición de glicerilo, y $R = C_{12}H_{25}$:



y similares. Otros agentes tensioactivos no iónicos de poliglicerilo incluyen ésteres de ácidos grasos de poligliceril

sorbitán, como el laurato de poligliceril-20 sorbitán, donde PG = poliglicerol, la suma de todas las RU de PG = 20 y R = C₁₁H₂₃. (véase Bevinakatti, et al. WO 2009016375, asignado a Croda International PLC)



5

En las composiciones de la presente invención se pueden usar cualesquiera tensioactivos no iónicos poliglicerílicos adecuados. En ciertas realizaciones preferidas, los tensioactivos no iónicos de poliglicerilo se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de poliglicerilo, éteres de poliglicerilo, ésteres de ácido graso de poligliceril sorbitán, combinaciones de dos o más de los mismos y similares. En ciertas realizaciones más preferidas, los tensioactivos no iónicos de poliglicerilo se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de poliglicerilo, éteres de poliglicerilo y combinaciones de dos o más de los mismos. En ciertas otras realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención comprenden uno o más tensioactivos no iónicos poliglicerilo seleccionados del grupo que consiste en: caprilato/caprato de poliglicerilo-4, caprilato/caprato de poliglicerilo-6, caprilato/caprato de poliglicerilo-6 caprilato/caprato de poliglicerilo-8, caprilato/caprato de poliglicerilo-9, caprilato/caprato de poliglicerilo-10, caprilato/caprato de poliglicerilo-4, caprato de poliglicerilo-5 caprato, caprato de poliglicerilo-6, caprato de poliglicerilo-7, caprato de poliglicerilo-8, caprato de poliglicerilo-9, caprato de poliglicerilo-10, laurato de poliglicerilo-4, laurato de poliglicerilo-5, laurato de poliglicerilo-6, laurato de poliglicerilo-7, laurato de poliglicerilo-8, laurato de poliglicerilo-9, laurato de poliglicerilo-10, cococato de poliglicerilo-6, cococato de poliglicerilo-7, cococato de poliglicerilo-8, cococato de poliglicerilo-9, cococato de poliglicerilo-10, cococato de poliglicerilo-11, cococato de poliglicerilo-12, miristato de poliglicerilo-6, miristato de poliglicerilo-7, miristato de poliglicerilo-8, miristato de poliglicerilo-9, miristato de poliglicerilo-10, miristato de poliglicerilo-11, miristato de poliglicerilo-12, oleato de poliglicerilo-10, oleato de poliglicerilo-11, oleato de poliglicerilo-12, estearato de poliglicerilo-10, estearato de poliglicerilo-11, estearato de poliglicerilo-12, y combinaciones de dos o más de los mismos.

En realizaciones preferidas, los tensioactivos no iónicos de poliglicerilo usados en la presente invención tienen un grado de polimerización (DP) de glicerilo combinado total (es decir, el total de todas las unidades de repetición de glicerilo en una molécula dada) de aproximadamente 4 a aproximadamente 40 unidades de repetición. En ciertas realizaciones más preferidas, los tensioactivos no iónicos de poliglicerilo tienen un DP de aproximadamente 6 a aproximadamente 30, más preferentemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 20, más preferentemente, de aproximadamente 6 a aproximadamente 15, y más preferentemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 unidades de repetición de glicerilo.

En las composiciones de la presente invención se puede usar cualquier cantidad adecuada de tensioactivo no iónico de poliglicerilo. En ciertas realizaciones, las composiciones comprenden de más de cero a aproximadamente 25 % en peso de tensioactivo no iónico de poliglicerilo. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones comprenden de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, más preferentemente de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, e incluso más preferentemente de aproximadamente 0,2 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, y aún más preferentemente de aproximadamente 0,25 % en peso a aproximadamente 5 % en peso de tensioactivo no iónico de poliglicerilo total.

40

Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados incluye alcanolamidas, como cocamida MEA y cocamida DEA.

En ciertas realizaciones de la presente invención, la composición puede comprender además una sal inorgánica. Las sales inorgánicas que son adecuadas para usar en la presente invención incluyen, pero sin limitaciones, cloruro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de sodio, bromuro de potasio, cloruro de amonio, bromuro de amonio y otras sales que contienen iones monovalentes y multivalentes. Típicamente, las composiciones de la presente invención comprenderán de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 6 % p/p de sal inorgánica, o de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 4 % p/p de sal inorgánica, o de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 2 % p/p de sal inorgánica, o de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 1,5 % p/p de sal inorgánica.

50

El pH de las composiciones de la presente invención se ajusta de 3 a 5,5, más preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 5, y lo más preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 4,5. El pH de la composición puede ajustarse tan bajo como 3 siempre que la estabilidad y el rendimiento de la fórmula (por ejemplo, la formación de espuma, la suavidad y la viscosidad) no se vean afectados negativamente. El pH de la composición puede ajustarse al valor ácido apropiado utilizando cualquier ácido orgánico o inorgánico cosméticamente aceptable,

55

como ácido cítrico, ácido acético, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico, ácido clorhídrico, combinaciones de dos o más de los mismos o similares.

5 La viscosidad Brookfield (véase más adelante para la definición) de la composición de la presente invención está, preferentemente, por debajo de aproximadamente 100.000 cps, más preferentemente por debajo de aproximadamente 80.000, más preferentemente de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 80.000, más preferentemente de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 50.000.

10 En ciertas realizaciones de la presente invención, la composición puede comprender además un tensioactivo catiónico. Las clases de tensioactivos catiónicos que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero sin limitaciones, cuaternarios de alquilo (mono, di o tri), cuaternarios de bencilo, cuaternarios de éster, cuaternarios etoxilados, alquilaminas y mezclas de los mismos, en las que el alquilo el grupo tiene de aproximadamente 6 átomos de carbono a aproximadamente 30 átomos de carbono, prefiriéndose de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono. En ciertas realizaciones de la presente invención, la composición comprende polímeros
15 acondicionadores catiónicos. Los ejemplos de polímeros acondicionadores catiónicos adecuados incluyen celulosa catiónica y sus derivados; guar catiónico y sus derivados; y cloruro de dialildimetilamonio. El derivado de celulosa catiónica puede ser una sal de amonio cuaternario polimérica derivada de la reacción de hidroxietilcelulosa con un epóxido sustituido con trimetilamonio, conocido como Polyquaternium-10. El derivado de guar catiónico puede ser un cloruro de hidroxipropiltrimamonio guar. Otros polímeros acondicionadores catiónicos útiles son los derivados del
20 monómero cloruro de dialildimetilamonio. El homopolímero de este monómero es Polyquaternium-6. El copolímero de cloruro de dialildimetilamonio con acrilamida se conoce como Polyquaternium-7. Otros polímeros acondicionadores adecuados incluyen los desvelados en la Patente de Estados Unidos N.º.5.876.705.

25 La composición de la presente invención puede contener además cualquier otro ingrediente o aditivo usado típicamente en productos para el cuidado personal, por ejemplo, en formulaciones dermatológicas o cosméticas, incluyendo ingredientes activos. Ejemplos de otros ingredientes o aditivos son tensioactivos, emulsionantes, agentes acondicionadores, emolientes, humectantes, humectantes, espesantes, lubricantes, agentes quelantes, agentes de carga, agentes aglutinantes, antioxidantes, conservantes, ingredientes activos, fragancias, colorantes, agentes
30 tamponantes, exfoliantes, ajustadores de pH, disolventes, agentes de control de la viscosidad y agentes opacificantes, y similares, siempre que sean física y químicamente compatibles con los otros componentes de la composición. Los ingredientes activos pueden incluir, sin limitación, agentes antiinflamatorios, antibacterianos, antifúngicos, agentes anti-picazón, agentes hidratantes, extractos de plantas, vitaminas y similares. También se incluyen activos de protección solar que pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica. De particular interés son los ingredientes activos adecuados para la aplicación tópica de composiciones para el cuidado personal.

35 Los ejemplos de espesantes y modificadores de la reología incluyen, entre otros, polisacáridos de origen natural que incluyen goma xantana, goma dehidroxantana, *Cyamopsis tetragonoloba* (guar) goma, goma cassia, goma *Chondrus crispus* (carragenina), ácido alginico y gomas de alginato (por ejemplo, algina, alginato de calcio, etc.), goma gelán, pectina, celulosa microcristalina, derivados no etoxilados de celulosa (por ejemplo, carboximetilcelulosa sódica, hidroxipropilmetilcelulosa, etc.), e hidroxipropilmetilcelulosa, así como espesantes micelares, tales como: cocamida
40 MIPA, lauril lactil lactato, o sesquicaprilato de sorbitán, y combinaciones de dos o más de los mismos y similares.

45 Los ejemplos de conservantes y refuerzos conservantes incluyen, entre otros, ácidos orgánicos (como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido láctico, ácido salicílico), alcohol bencílico, caprililglicol, decilenglicol, etilhexilglicerina, gluconolactona, metilisotazolinona y combinaciones de dos o más de los mismos y similares.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la presente invención, no limitarla a los mismos.

50 **Métodos de prueba**

Los métodos de prueba utilizados para analizar las composiciones de la invención se describen a continuación:

Prueba de claridad:

55 La claridad de las composiciones de limpieza se determinó mediante mediciones de turbidez en un turbidímetro HF Scientific Micro 1000 con una fuente de luz blanca que funciona a temperatura ambiente (22 °C ± 1 °C). La claridad se indica en términos de turbidez medida en unidades de turbidez nefelométricas (UTN), con fórmulas más claras que tienen valores de turbidez más bajos.

60 **Mediciones del límite elástico:**

65 Las mediciones del límite elástico se realizaron en un reómetro de control de tensión ARES G2 de TA Instruments (New Castle, DE) equipado con un sistema de control de temperatura Peltier a 25 °C. El límite elástico se midió realizando una prueba oscilatoria de barrido de amplitud en la que la amplitud de la tensión se incrementó logarítmicamente de 0,01 o 0,1 a 1000 % de tensión a una frecuencia angular de 0,1 radianes por segundo. Los módulos elásticos y viscosos (también denominados módulos de almacenamiento y pérdida), G' y G'',

respectivamente, se representaron frente a la tensión oscilatoria. Para poseer un límite elástico a una frecuencia angular dada, el módulo elástico debe ser mayor que el módulo viscoso en la región de meseta de esfuerzo/tensión baja del barrido de amplitud. El límite elástico se toma como la tensión en el cruce donde $G' = G''$, que es el punto de transición del comportamiento dominado por sólidos al dominado por líquidos en aumento de la tensión.

5

Mediciones de la viscosidad de Brookfield:

Los valores de la viscosidad Brookfield en esta patente se miden con un viscosímetro Brookfield DV-II + PRO que usa un husillo RVT # 5 a 5 rpm y un valor leído de 1 minuto. Las mediciones se realizan en un frasco de vidrio de 4 oz a 22 grados centígrados.

10

Prueba EpiDerm™:

Al recibir el kit EpiDerm™ Skin (MatTek Corporation), las soluciones se almacenaron según lo indicado por el fabricante. Los tejidos EpiDerm™ se almacenaron a 2-8 °C hasta su uso. El día de la dosificación, el medio de ensayo EpiDerm™ se calentó a aproximadamente 37 °C. Se tomaron nueve décimos de ml de medio de ensayo en los pocillos adecuados de placas de 6 pocillos. Se marcaron las placas de 6 pocillos para indicar el artículo de prueba y el tiempo de exposición. Cada tejido EpiDerm™ se inspeccionó en busca de burbujas de aire entre el gel de agarosa y el inserto de cultivo celular antes de abrir el paquete sellado. No se utilizaron tejidos con burbujas de aire que cubren más del 50 % del área de inserción del cultivo celular. Los recipientes de envío de 24 pocillos se retiraron de la bolsa de plástico y sus superficies se desinfectaron con etanol al 70 %.

15

20

Los tejidos EpiDerm™ se transfirieron asépticamente a placas de 6 pocillos. A continuación, los tejidos EpiDerm™ se incubaron a 37 ± 1 °C en una atmósfera humidificada de 5 ± 1 % de CO₂ en aire (condiciones de cultivo estándar) durante al menos una hora. Se aspiró el medio y se añadieron 0,9 ml de medio de ensayo fresco a cada pocillo de ensayo por debajo de los tejidos EpiDerm™. Las placas se devolvieron a la incubadora hasta que se inició el tratamiento. Al abrir la bolsa, cualquier tejido restante no utilizado se gasea brevemente con una atmósfera de 5 % de CO₂/ 95 % aire y se coloca de nuevo a 2-8 °C para su uso posterior. Los artículos de prueba se administraron al sistema de prueba como diluciones del 10 % p/v en agua estéril desionizada. Cada dilución del artículo de prueba se preparó pesando aproximadamente 1.000 mg del artículo de prueba en un tubo cónico previamente marcado. Se añadió agua estéril desionizada hasta que se logró una dilución del 10 % p/v y el tubo se agitó en vórtex durante aproximadamente 1 minuto antes de la aplicación. A continuación, se hace referencia a cada dilución del artículo de prueba como el artículo de prueba.

25

30

Los artículos de prueba se probaron en tejidos EpiDerm™ duplicados en cuatro tiempos de exposición de 4, 8, 16 y 24 horas. Se aplicaron cien microlitros de cada artículo de prueba a cada tejido EpiDerm™. El control negativo, 100 µl de agua desionizada estéril, se trató en tejidos por duplicado durante 1, 4, 16 y 24 horas. El control positivo, 100 µl de Triton®-X-100 al 1 % (Fisher), se trató en tejidos por duplicado durante 4 y 8 horas. Los tejidos tratados se incubaron luego en condiciones de cultivo estándar para el tiempo de exposición apropiado. Se prepararon dos series de diluciones para el estudio: una serie para el tratamiento de 4, 8 y 24 horas y una serie para el tratamiento de 16 horas. Una solución de 1,0 mg/ml de MTT en medio de adición de MTT caliente se preparó no más de 2 horas antes de su uso. Después del tiempo de exposición adecuado, los tejidos EpiDerm™ se aclararon extensamente con solución salina tamponada con fosfato de Dulbecco libre de magnesio y calcio (DPBS libre de Ca²⁺Mg²⁺) y el medio de lavado se decantó. Se añadieron tres décimos de ml de reactivo MTT a los pocillos designados en una placa de 24 pocillos previamente marcada. Los tejidos EpiDerm™ se transfirieron a los pocillos apropiados después de aclarar. Las placas se incubaron durante aproximadamente tres horas en condiciones de cultivo estándar. Después del período de incubación con solución de MTT, los tejidos EpiDerm™ se secaron sobre papel absorbente, se eliminaron del exceso de líquido y se transfirieron a una placa de 24 pocillos previamente marcada que contenía 2,0 ml de isopropanol en cada pocillo designado. Las placas se cubrieron con parafilm y se almacenaron en el refrigerador (2-8 °C) hasta que se recogió el último tiempo de exposición. A continuación, las placas se agitaron durante al menos dos horas a temperatura ambiente. Al final del periodo de extracción, el líquido dentro de los insertos de cultivo celular se decantó en el pocillo desde el que se tomó el inserto de cultivo celular. La solución del extracto se mezcló y se transfirieron 200 µl a los pocillos apropiados de una placa de 96 pocillos. Se colocaron doscientos µl de isopropanol en los dos pocillos designados como los blancos. La absorbancia a 550 nm (DO550) de cada pocillo se midió con un lector de placas Vmax de Molecular Devices.

35

40

45

50

55

Se capturaron los valores brutos de absorbancia. Se calculó el valor medio de la DO550 de los pocillos blanco. El valor medios corregidos de la DO550 del control o controles negativos se determinó restando el valor medio de la DO550 de los pocillos blanco de sus valores medios de la DO550. El valor corregido de la DO550 de los tiempos de exposición del artículo de prueba individual y los tiempos de exposición del control positivo se determinaron restando el valor medio de la DO550 de los pocillos blanco de sus valores de la DO550.

60

El tiempo de exposición corregido del artículo de prueba DO_{550} = Tiempo de exposición del artículo de prueba DO_{550} - DO_{550} media en el blanco.

65

Se realizó el siguiente porcentaje de cálculos de control:

$$\% \text{ Viabilidad} = \frac{\text{DO}_{550} \text{ corregida final del artículo de prueba o control positivo} \times 100}{\text{DO}_{550} \text{ media corregida del control negativo}}$$

5 El % individual de los valores de control se promedió después para calcular el % medio de control por tiempo de exposición. Los cálculos del artículo de prueba y la viabilidad del control positivo se realizaron comparando los valores de la DO550 corregidos de cada artículo de prueba o el tiempo de exposición del control positivo con un control negativo relevante.

10 Las curvas de respuesta del tiempo de exposición se representaron con el % de control en la ordenada y el artículo de prueba o el tiempo de exposición de control positivo en la abscisa. El valor del TE50 se interpoló de cada parcela. Para determinar el TE50, se seleccionaron los dos puntos consecutivos, donde un tiempo de exposición resultó en una supervivencia relativa superior al 50 %, y un tiempo de exposición resultó en una supervivencia inferior al 50 %.

15 Las dos exposiciones seleccionadas se utilizaron para determinar la pendiente y la intersección y para la ecuación $y = m(x) + b$. Finalmente, para determinar el TE50, la ecuación se resolvió para $y = 50$. Si todos los tiempos de exposición mostraron una supervivencia superior al 50 %, el valor del TE50 se presentó como mayor que el tiempo de exposición máximo.

20 **Prueba de Homogeneidad (Prueba de estabilidad):**

La composición se inspecciona visualmente después de la preparación. Además de los componentes insolubles suspendidos (como por ejemplo, esferas de lavado, partículas de mica), no deben detectarse inhomogeneidades. Esto se conoce como un sistema monofásico homogéneo. La composición sellada se coloca durante al menos 48 horas a una temperatura de ~ 22 °C. La composición se inspecciona visualmente. Si se pueden detectar cambios macroscópicos (formación de capas, fracturado u otras formas de separación de fases macroscópicas), la composición se considera no homogénea.

30 **EJEMPLOS**

Los métodos de prueba descritos anteriormente se usaron en los ejemplos.

35 **Los polímeros (E1-E5) usados en las composiciones de la invención y los polímeros usados en las composiciones comparativas (C1-C12) (E1 y E3 son ejemplos de referencia):**

El copolímero de acrilatos (Ejemplo de referencia 1) se obtuvo de Dow como Aculyn™ Excel. El crosopolímero-4 de acrilatos (Ejemplos de la invención 2, 4 y 5, y Ejemplo comparativo 7), así como el crosopolímero de acrilatos/alquilalquilo (Ejemplo comparativo 2) y crosopolímero de poliacrilato-1 (Ejemplo comparativo 5) se obtuvieron de Lubrizol como Carbopol® Aqua SF-2, Pemulen™ TR-2 y Carbopol® Aqua CC, respectivamente. El copolímero de acrilatos/aminoacrilatos/itaconato de alquilo C10-30 PEG-20 (Ejemplo de Referencia 3) y copolímero de acrilatos/itaconato de Esteareth-20 (Ejemplo Comparativo 4) se obtuvieron de Akzo Nobel Personal Care como Structure® PLUS y Structure® 2001, respectivamente. El carbómero (Ejemplo comparativo 1) se obtuvo de Evonik Inc. como TEGO® Carbomer 841 SER, y el crosopolímero-6 de polipolilato (Ejemplo comparativo 3) se obtuvo de SEPPIC como SEPIMAX™ ZEN.

45 Tabla 1a

Material, INCI	Nombre comercial	Actividad (%)	% p de E1	% p de E2	% p de E3	% p de C1	% p de C2	% p de C3	% p de C4	% p de C5
Dodecenilsuccinato de almidón de patata hidrolizado de sodio	NATRASURF™ PS-111	100	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Copolímero de acrilatos	Aculyn Excel	30	0,9							
Crosopolímero-4 de acrilatos	Carbopol® Aqua SF-2	32		1,2						
Copolímero de acrilatos/aminoacrilatos/itaconato de alquilo C10-30 PEG-20	Structure® PLUS	20			1,5					
Carbómero	Tego Carbomer 841SER	100				0,5				
Crosopolímero de acrilatos/acrilato de alquilo C	Pemulen™ TR-2	100					0,5			

ES 2 733 125 T3

Material, INCI	Nombre comercial	Actividad (%)	% p de E1	% p de E2	% p de E3	% p de C1	% p de C2	% p de C3	% p de C4	% p de C5
10—30										
Crospolímero-6 de poliacrilato	SepiMAX ZEN	100						0,5		
Copolímero de acrilatos/itaconato de Steareth-20	Structure® 2001	20							1,5	
Crospolímero-1 de poliacrilato	Carbopol® Aqua CC	30								1,2
Cocamidopropil Hidroxisultaína	Mirataine® CBS	42*	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Sulfonato de olefina C14-16 de sodio	Rhodacal 246 FF	44*	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Ácido salicílico	Ácido Salicílico PHA	100	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Solución de ácido cítrico	Ácido cítrico	20	C.S. a pH 4,0							
EDTA tetrasódico	Versene NA	100	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Glicerina		100	2,00	2,00						
Sorbitol		70			3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
Solución de hidróxido sódico (20 %)	Hidróxido sódico	20	C.S.							
Agua	Agua purificada, USP	100	c.s. hasta 100 %							

*Actividad en agua. La fase acuosa también puede contener algunas cantidades de cloruro de sodio e impurezas, como ácido graso, alcohol graso o amina grasa.

Tabla 1b

INCI	Nombre comercial	Actividad (%)	% p de C6	% p de C7	% p de C8	% p de E4	% p de E5
Crospolímero-4 de acrilatos	Polímero Carbopol® Aqua SF-2	32		1,50		1,50	1,50
Dodecenilsuccinato de almidón de patata hidrolizado de sodio	NATRASURF™ PS-111	100			2,00	2,50	2,50
Zwiteriónico (% peso de principio activo)							
Proporción en peso de tensioactivo zwiteriónico/anfótero a aniónico (activo a activo)						1,00	1,00
Cocamidopropil Hidroxisultaína				Mirataine® CBS	42*	6,00	6,00
Aniónico (% peso de principio activo)							
Sulfonato de olefina C14-16 de sodio	Rhodacal 246 FF	44*	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Ácidos orgánicos							
Ácido salicílico	Ácido Salicílico PHA	100	2,00	2,00	2,00	2,00	
Ácido cítrico	Ácido cítrico	20	C.S. a pH 4,0	C.S. a pH 4,0	C.S. a pH 4,0	C.S. a pH 4,0	C.S. a pH 4,5

Otro								
Glicerina	Glicerina Moon USP/FCC	100	2,00	2,00	2,00			
Sorbitol	Sorbitol USP/FCC	70				3,01	3,01	
EDTA tetrasódico	Versene NA	100	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	
Benzoato sódico	Benzoato de sodio, NF, FCC	100						0,50
Solución de hidróxido sódico (20 %)	Gránulos de hidróxido de sodio NF, FCC	20	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.
Agua	Agua purificada, USP	100	c.s. hasta 100%					
*Actividad en agua. La fase acuosa también puede contener algunas cantidades de cloruro de sodio e impurezas, como ácido graso, alcohol graso o amina grasa.								

5 Las tablas 1a y 1b, así como la tabla 4, enumeran los polímeros junto con otros ingredientes de formulación utilizados para las composiciones de los ejemplos de la invención y comparativos. Las siguientes composiciones, ejemplos de la invención (E1-E5) y ejemplos comparativos (C1-C12) se prepararon utilizando diferentes tipos de ingredientes de formulación (es decir, materias primas de varios proveedores). Estos materiales, junto con los nombres INCI, nombres comerciales y proveedores se enumeran a continuación:

10 **Tensioactivos zwiteriónicos:**

La cocamidopropil hidroxisulfatína se obtuvo de Solvay Inc. como Mirataine™ CBS.

15 La cocamidopropil betaína se obtuvo de Evonik Inc. como tensioactivos aniónicos TEGObetaine® L7-V:

El sulfonato de olefina sódica C14-16 se obtuvo de Solvay Inc. como Rhodacal 246 FF.

El sulfonato de olefina sódica C14-16 se obtuvo de Stepan como BioTerge® AS-40.

20 El dodecenilsuccinato de almidón de patata hidrolizado de sodio se obtuvo de Akzo Nobel Personal Care como Structure™ PS-111.

Agentes quelantes:

25 El EDTA tetrasódico se obtuvo de Dow Chemical como Versene™ 100XL. Ácidos orgánicos/conservantes:

El ácido salicílico se obtuvo de Rhodia como ácido salicílico PHA.

30 El benzoato de sodio, NF, FCC se obtuvo de Emerald Performance Materials.

El ácido cítrico se obtuvo de Formosa Laboratories Inc (para DSM) (Taiwán).

Humectantes:

35 El sorbitol se obtuvo de Archer Daniels Midland Company como Sorbitol USP/FCC.

La glicerina se obtuvo de Procter & Gamble Co. como Moon Glycerin USP/FCC. Bases:

40 El hidróxido de sodio se obtuvo de EKA Chemicals en forma de gránulos de hidróxido de sodio NF, FCC.

Preparación y medición de todas las composiciones de la invención y composiciones comparativas

45 Todas las composiciones de la invención, E1-E5 y los ejemplos comparativos C1-C12, se realizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento: A menos que se indique lo contrario, todos los materiales se añadieron en cantidades tales que las composiciones contengan porcentajes en peso de activos como se indica para cada composición en Tablas 1a y 1b. Por ejemplo, 0,9 % p/p de copolímero de acrilatos (como se muestra en la tabla 1a, E1) corresponde a 3,0 % p/p de Aculyn Excel, que tiene una actividad de 30 % p/p; 0,9 % p/p/30 % p/p * 100 % = 3,0 % p/p.

Las composiciones E1-E5 y los ejemplos comparativos C1-C8 se realizaron de la siguiente manera: Para un recipiente

del tamaño adecuado equipado con una placa calefactora y un agitador mecánico elevado, la cantidad requerida de agua DI (Millipore, Model Direct Q), sorbitol, glicerina y polímero (para todas las composiciones, excepto C6 y C8, se añadió y se mezcló a 200-350 rpm hasta que la mezcla fue homogénea. A continuación, se añadió dodecenilsuccinato de almidón de patata hidrolizado de sodio (para todas las composiciones excepto C6 y C7) y se mezcló hasta que la mezcla fue homogénea. A continuación, se añadieron sulfato de olefina sódica C14-16 e hidróxido de sodio (20 %) y el lote se calentó a 50 °C mezclando y se mezcló a 200-350 rpm durante 20 minutos. A continuación, se añadieron ácido salicílico (o benzoato de sodio en el caso de E5) y EDTA y el lote se mezcló hasta que la mezcla fue homogénea. A continuación, se añadió ácido cítrico (solución al 20 % p/p en agua DI) a temperatura ambiente para ajustar el valor de pH deseado de 4,0 a 4,5. Finalmente, se añadió cocamidopropilhidroxisulfatina. Se añadió agua en c.s. al 100 % en peso, y el lote se dejó mezclar hasta que estuvo uniforme antes de descargarlo en un recipiente de almacenamiento apropiado. Las tablas 1a, 1b enumeran tales composiciones.

Los ejemplos comparativos C9-C12 se realizaron de la siguiente manera: A un recipiente del tamaño apropiado equipado con una placa calefactora y un agitador mecánico elevado, se añadió la cantidad requerida de agua desionizada (Millipore, Model Direct Q), glicerina y patata de sodio hidrolizada. a 200-350 rpm hasta que la mezcla fue homogénea. A continuación, se añadió copolímero de acrilatos y se mezcló hasta que la mezcla fue homogénea. A continuación, se añadieron sulfonato de alfa-olefina (solo en el caso de C11-C12) y una solución de hidróxido de sodio (20 %) y el lote se calentó a 50 °C mezclando y se mezcló a 200-350 rpm durante 20 minutos. A continuación, se añadieron EDTA y DMDM y el lote se mezcló hasta que la mezcla fue homogénea. Después, se añadió ácido cítrico (solución al 20 % p/p en agua DI) a temperatura ambiente para ajustar el valor de pH deseado de 7,0 a 7,5 para C9 y C12; y al valor de pH 4,0-4,5 para C10 y C12. Por último, se añadió cocamidopropilbetaina. Se añadió agua en c.s. al 100 % en peso, y el lote se dejó mezclar hasta que estuvo uniforme antes de descargarlo en un recipiente de almacenamiento apropiado. La Tabla 4 enumera tales composiciones.

Tabla 2

Ejemplo	Claridad, UTN	Valor de rendimiento, Pa	Viscosidad Brookfield, cps
E1	94	2,6	35.600
E2	42	8,3	54.000
E3	89	15,1	37.000
E4	35	5,7	56.400
E5	45	4,9	78.000
C1	7	0 (sin rendimiento)	110.000
C2	14	0 (sin rendimiento)	156.000
C3	624	0 (sin rendimiento)	8.160
C4	106	2,2	11.040
C5	149	0 (sin rendimiento)	14.800
C6	15	0 (sin rendimiento)	44.800
C7	107	4,6	45.360
C8	17	0 (sin rendimiento)	48.120

Los valores de Claridad, Rendimiento y viscosidades de Brookfield se midieron de acuerdo con la Prueba de claridad, la Prueba de valores de rendimiento y la Prueba de viscosidad de Brookfield, respectivamente, como se describe en el presente documento.

Los resultados se muestran en la Tabla 2. Como resultado, los solicitantes descubrieron que:

- las composiciones E1-E5, que contienen copolímero de acrilatos o crosopolímero-4 de acrilatos o Structure® PLUS tienen una claridad excepcional < 95 UTN. Además, Acrylates Copolymer, Acrylates Crosspolymer-4 y Structure® PLUS tienen la tendencia de aumentar el rendimiento en composiciones que contienen dodecenilsuccinato de almidón de patata hidrolizado de sodio, zwitteriónico y tensioactivos aniónicos, y varios otros ingredientes de formulación;
- Las composiciones C1-C2, con carbómero y crosopolímero de acrilatos/acrilato de alquilo C10-30, tienen una claridad superior pero ningún rendimiento. El aumento de la concentración de polímero daría como resultado valores de viscosidad inutilizables, ya que las viscosidades Brookfield de C1 y C2 ya son > 100.000 cps;

- Las composiciones C3-C5 y C7 no son claras (> 95 UTN);
- las composiciones C6 y C8 no contienen polímero y, por lo tanto, no tienen ningún rendimiento.

5 La viabilidad celular y la concentración de IL-1 α se midieron de acuerdo con la prueba EpiDermTM como se describe en el presente documento. Los resultados se muestran en la Tabla 3. Como resultado, el solicitante descubrió que las composiciones de la invención E2, E4 y E5 son fórmulas suaves y muestran una viabilidad celular del 99 % y superior con una concentración de IL-1 α de 135 - 335 pg/ml.

10 Tabla 3

Ejemplo	Claridad, UTN	Valor de rendimiento, Pa	Viabilidad celular, EIT, %	IL-1 α , pg/ml
E2	42	8,3	103	278
E4	35	5,7	99	335
E5	45	4,9	99	135

15 La Tabla 4 muestra el ejemplo comparativo C9 de la técnica anterior (US 8258250 B2). La composición de esta referencia comprende un tensioactivo zwitteriónico, dodecenilsuccinato de almidón de patata hidrolizado de sodio, un ácido orgánico y un copolímero de acrilatos como polímero de suspensión. En comparación con la presente invención, C9 no contiene un tensioactivo aniónico. La composición es estable y muestra claridad (UTN = 77) y un valor de rendimiento de 2,0 Pa a un pH de > 7 (específicamente 7,2). El ejemplo comparativo C10 muestra la misma formulación, pero con un pH reducido en comparación con C9. Al reducir el pH a un valor cubierto en la presente invención (<7), la fórmula del ejemplo comparativo C10 es turbia (UTN >> 100, específicamente 1640 UTN a pH 4,3; la claridad se deteriora muy obviamente a valores de pH de aproximadamente 6,3) y la separación de fases se observa a temperatura ambiente (TA, 22 °C) en un plazo de 24 horas. Además, un Ejemplo comparativo C11 se hizo similar a C9, pero con la adición de tensioactivo aniónico (sulfonato olefina C14-16 de sodio). Dicha composición (C11) muestra una claridad de 11 UTN y un valor de rendimiento de 2,04 Pa a pH de 7,2. Sin embargo, reducir el pH a pH 4,2 dio como resultado una fórmula turbia (Ejemplo comparativo C12, 460 UTN) y la fase de la fórmula se separa a temperatura ambiente en un plazo de 24 horas.

25 Tabla 4

Material, INCI	Nombre comercial	Actividad (%)	% p de C9	% p de C10	% p de C11	% p de C12
Dodecenilsuccinato de almidón de patata hidrolizado de sodio	NATRASURF TM PS-111	100	9,18	9,18	9,18	9,18
Copolímero de acrilatos	Carbopol [®] Aqua SF-1	30	2,1	2,1	2,1	2,1
Cocoamidopropilbetaína	TEGObetaine [®] L7-V	30*	2,1	2,1	2,1	2,1
Sulfonato de olefina C14-16 de sodio	BioTerge [®] AS-40	40*	0	0	2,1	2,1
Solución de ácido cítrico	Ácido cítrico	20	C.S. a pH 7,2	C.S. a pH 4,3	C.S. a pH 7,2	C.S. a pH 4,2
EDTA tetrasódico	Versene NA	100	0,50	0,50	0,50	0,50
Glicerina	Glicerina	100	5,00	5,00	5,00	5,00
DMDM	Deslizante	100	2,00	2,00	2,00	2,00
Solución de hidróxido sódico (20 %)	Hidróxido sódico	20	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.

REIVINDICACIONES

1. Una composición, que comprende:
- 5 un tensioactivo aniónico,
un tensioactivo zwitteriónico,
un copolímero anfifílico superhidrofílico,
10 un ácido orgánico; y
un polímero de emulsión hinchable en álcali no modificado hidrofóbicamente,
- 15 en el que dicho polímero de emulsión hinchable en álcali no hidrofóbicamente modificado es crosopolímero-4 de acrilatos,
en el que dicho polímero de emulsión hinchable en álcali no modificado hidrofóbicamente está presente en una
cantidad de 0,1 % a 5 % en peso, y
20 en el que dicha composición tiene un valor de UTN de 50 o menos, un valor de rendimiento de 0,1 Pascal o más y un
pH de 3 a 5,5.
- 25 2. La composición de la reivindicación 1, que comprende de 0,5 % a 2,5 % en peso de dicho polímero de emulsión hinchable en álcali no modificado hidrofóbicamente, que comprende opcionalmente de 0,75 % a 2 % en peso de dicho polímero de emulsión hinchable en álcali no modificado hidrofóbicamente.
3. La composición de cualquier reivindicación precedente que tiene un límite elástico de 1 Pa o más.
- 30 4. La composición de cualquier reivindicación precedente que comprende de 1 % a 25 % en peso de dicho agente tensioactivo aniónico.
5. La composición de cualquier reivindicación precedente que comprende de 1 % a 25 % en peso de dicho agente tensioactivo zwitteriónico.
- 35 6. La composición de cualquier reivindicación precedente, que comprende de 0,1 % a 30 % en peso de activo de dicho copolímero anfifílico superhidrofílico.
- 40 7. La composición de cualquier reivindicación precedente, que comprende de 0,05 % a 3,5 % en peso de dicho ácido orgánico.