



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 334 935**

(51) Int. Cl.:

A61K 8/73 (2006.01)

A61Q 19/10 (2006.01)

A61Q 5/02 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/22 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06076403 .2**

(96) Fecha de presentación : **11.07.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1743625**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **17.01.2007**

(54) Título: **Procedimiento para proporcionar espesamiento por dilución usando composiciones bifásicas basadas en povidona.**

(30) Prioridad: **14.07.2005 US 181010**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.03.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.03.2010

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

(72) Inventor/es: **Patel, Rajesh;**
Ananthapadmanabhan, Kavssery Parameswaran y
Yang, Lin

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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

Procedimiento para proporcionar espesamiento por dilución usando composiciones bifásicas basadas en povidex-trosa.

La presente invención se refiere a procedimientos para proporcionar comportamiento de espesamiento por dilución, en particular usando composiciones bifásicas basadas en povidex-trosa.

El concepto de espesamiento por dilución describe un fenómeno en el que la formulación espesa al diluirla con un disolvente, típicamente agua. Por consiguiente, una formulación es lo suficientemente fluida para introducirla y sacarla de un recipiente, pero se hace lo suficientemente espesa para ser retenida en la mano o en la piel durante la aplicación cuando se añade agua.

Típicamente una composición de espesamiento por dilución es aquella en la que un sistema tensioactivo se ha espesado (p.ej. para incrementar la viscosidad) usando una sal (véase la patente canadiense n° 2,211,313). Típicamente en tales composiciones se alcanza una así llamada viscosidad máxima cuando primeramente se añade la sal, y una adición suplementaria de sal conduce a una reducción de la viscosidad ("sobre-salificación"). Cuando la composición se diluye, la composición sobre-salificada aumenta su viscosidad en el proceso denominado "espesamiento por dilución".

Independientemente del fenómeno anterior, el uso de los llamados "líquidos bifásicos" es conocido en la técnica. Estos están definidos por el hecho de que el líquido está dividido en dos fases. La mayoría de estos líquidos comprende tanto una capa que es una capa acuosa como una segunda capa que comprende un líquido oleoso inmiscible con agua (véase por ejemplo la patente de EEUU n° 3,718,609 de Weimer y la patente de EEUU n° 3,810,410 de Olson, Jr, y col.).

Composiciones bifásica que comprenden una fase acuosa superior e inferior están descritas en la patente de EEUU n° 6,429,177 de Williams. Las composiciones comprenden (a) 5% a 35% de tensioactivo; (b) 1% a 12% de espesante; (c) 4% a 20% de polialquilenglicol y (d) suficiente sal mineral no quelante (típicamente "al menos 4% o más") para inducir separación de fases.

Una composición bifásica particular es aquella que puede inducirse por adición de una cantidad suficiente de povidex-trosa definida. Tal composición bifásica está definida por ejemplo en la patente de EEUU n° 6,787,511 de Patel y col.

La invención se describirá a modo de ejemplo solo con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

- la Figura 1 es un gráfico de cambios de viscosidad de una solución muestra (lauril éter sulfato sódico a cocoamidopropilbetaína 2:1) cuando se diluye en agua en varias relaciones:

- la Figura 2 es el diagrama de fases de LESS/CAPB 2:1 - MD 180 - agua a temperatura ambiente. La línea negra a trazos es el límite entre el producto monofásico y el producto bifásico. Tres líneas de flechas (coloreadas en azul, verde y rojo) son las rutas de dilución de formulaciones a, b y c en el espacio del diagrama de fases respectivamente;

- la Figura 3 es el cambio de viscosidad (a gradiente de corte de 10 s^{-1}) de las formulaciones a (Figura A), b (Figura B) y c (Figura C) a medida que se diluyen por las rutas indicadas en la Figura 2.

Inesperadamente, los solicitantes han encontrado que las composiciones bifásicas inducidas específicamente por povidex-trosa tienen capacidad de espesamiento por dilución, y que este efecto se obtiene usando poca o ninguna sal.

Específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para proporcionar espesamiento por dilución conforme a la reivindicación 1 usando composiciones que comprenden:

(1) de 5% a 75%, preferiblemente de 6% a 40% en peso de un tensioactivo seleccionado del grupo constituido por tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros/de ion bipolar, tensioactivos catiónicos y mezclas de los mismos;

(2) al menos 15%, más preferiblemente al menos 20% en peso de povidex-trosa o mezcla de moléculas de povidex-trosa, en las que el grado de polimerización (p.ej. el número de unidades de glucosa que se enlazan) es de 4 a 22 (esto corresponde a PM de aproximadamente 600 a aproximadamente 3600); y

(3) el resto de agua y componentes minoritarios.

En general no se requiere sal para el efecto espesante por dilución indicado. Sin embargo, si se desea conseguir espesamiento por dilución a bajos niveles de azúcar y tensioactivo total debe añadirse sal. En general, a medida que los niveles de tensioactivo y azúcar se incrementan se necesita menos sal.

Estos y otros aspectos, características y ventajas serán evidentes a aquellos con una normal pericia en la técnica tras la lectura de la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones adjuntas. Para evitar cualquier duda, cualquier

característica de un aspecto de la presente invención puede utilizarse en cualquier otro aspecto de la invención. Se señala que los ejemplos dados en la descripción siguiente están pensados para clarificar la invención y no pretenden limitar la invención a esos ejemplos *per se*.

5 Análogamente, todos los porcentajes son porcentajes peso/peso de la composición total a menos que se indique otra cosa. Los intervalos numéricos expresados en el formato “de x a y” debe entenderse que incluyen x e y. Cuando para una característica específica se describen intervalos específicos múltiples preferidos en el formato “de x a y” debe entenderse que también están contemplados todos los intervalos que combinan los diferentes extremos.

10 Cuando en esta memoria descriptiva o en las reivindicaciones se usa la expresión “que comprende” no se pretende que excluya cualesquiera términos, etapas o características no enumerados específicamente. Todas las temperaturas están en grados Celsius (°C) a menos que se especifique otra cosa. Todas las mediciones están en unidades del SI a menos que se especifique de otra manera. Todos los documentos citados están - en su parte que haga al caso - incorporados a la presente invención mediante referencia.

15 La invención se refiere a nuevos procedimientos conforme a la reivindicación 1 para proporcionar un comportamiento de espesamiento por dilución. En particular, la invención se refiere al uso de composiciones bifásicas basadas en polidextrosa para proporcionar espesamiento por dilución. El efecto se alcanza usando composiciones que comprenden poca o nada de sal. La sal no se requiere, pero en algunos aspectos la invención lo permite para usar menos
20 azúcar y/o tensioactivo total si esto se desea.

Como se ha indicado anteriormente, el espesamiento por dilución es un fenómeno usado, en parte, para asegurar que la viscosidad de una composición dada es lo suficientemente fluida para ser vertida todavía desde un recipiente, cuando se use el producto, se espesará y en consecuencia potenciará la retención (p.ej. de aceites y/o otros emolientes)
25 sobre la piel. De forma inesperada los solicitantes han encontrado que composiciones bifásicas basadas en polidextrosa, tales como las del tipo dado a conocer en la patente de EEUU n° 6,787,511, proporcionan el comportamiento de espesamiento por dilución deseado usando poca o nada de sal.

En particular, cuando la muestra se diluye de modo que esté en una relación de aproximadamente 1,5:1 (muestra a
30 agua), preferiblemente de aproximadamente 2:1 y superior (hasta el límite en que no haya dilución alguna), espesará; y, a medida que la relación de agua aumente, la formulación eventualmente se aclarará y diluirá para un rápido enjuague.

Las composiciones que proporcionan espesamiento por dilución están constituidas como se indica seguidamente.

35 (1) por 5% a 75% en peso de un tensioactivo seleccionado del grupo constituido por tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros/de ion bipolar, tensioactivos catiónicos y mezclas de los mismos;

40 (2) por al menos 15% en peso de polidextrosa en la que el grado de polimerización (es decir, el número de unidades de glucosa que se enlazan) es de 4 a 22 o tiene un PM de 600 a 3600; preferiblemente el PM es de 700 a 1800, más preferiblemente de 900 a 1500 y más preferiblemente de 900 a 1200; y

(3) el resto de agua y componentes minoritarios.

45 En estas composiciones, cuando se añade suficiente cantidad de la polidextrosa especificada se produce una separación de fases. Por ejemplo, esto se muestra en los Ejemplos, en los que, cuando se añade 20% de polidextrosa MD180 (PM 1000), se produce separación. Pueden usarse diferentes sistemas tensioactivos, y el tipo específico de tensioactivos usado no es un factor limitante.

50 Las composiciones pueden usarse en combinación con un envase transparente con objeto de ver el líquido. Así, en una realización, la invención también comprende un sistema que comprende dicho envase transparente o translúcido en combinación con el líquido.

55 Típicamente, una vez formada la composición bifásica (p.ej. la composición “se estratifica” después de haber sido agitada), la viscosidad de la capa inferior es menor que la de la capa superior.

También, la densidad de la capa inferior es típicamente mayor que la de la capa superior.

60 Típicamente, en tales líquidos bifásicos no hay recristalización visible después de que la composición se haya mantenido durante 6 meses a temperatura ambiente.

El producto final tendrá una viscosidad similar a la de un gel de ducha de 100 a 5000 mPas, preferiblemente de 200 a 4000 a un gradiente de corte de 10 s^{-1} a 25°C medido usando un reómetro Haake RV20 Rotovisco.

65 En otra realización de la invención se usa una pequeña cantidad de sal, y se reduce la cantidad de polidextrosa necesaria para inducir un líquido bifásico.

Los diversos componentes de las composiciones se discuten en mayor detalle más adelante.

ES 2 334 935 T3

El tensioactivo comprenderá generalmente de 5% a 75% en peso de la composición total.

El tensioactivo usado es un tensioactivo que puede seleccionarse del grupo constituido por tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros/de ion bipolar, tensioactivos catiónicos y mezclas de los mismos.
5 Preferiblemente, será por lo menos un tensioactivo aniónico.

Ejemplos no limitantes de tensioactivos aniónicos se dan a conocer en McCutcheon's *Detergents and Emulsifiers*, North American Edition (1986) publicado por Allured Publishing Corporation; McCutcheon's *Functional materials*, North Americas Edition (1992), ambas incorporadas a esta solicitud mediante referencia.
10

Los ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen sarcosinatos, sulfatos, isetionatos, glicinatos, tauratos, fosfatos, lactilatos, glutamatos y mezclas de los mismos. Entre los isetionatos se prefieren alcoxil isetionatos tales como cocoil isetionato sódico, lauroil isetionato sódico y mezclas de los mismos.

15 Los alquil y alquil éter sulfatos típicamente tienen las fórmulas respectivas ROSO_3M y $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4)_x\text{SO}_3\text{M}$, en las que R es alquilo o alquenilo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 30 átomos de carbono, x es desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10, y M es catión hidrosoluble tal como amonio, sodio, potasio, magnesio y trietanolamina. Otra clase adecuada de tensioactivos aniónicos son las sales hidrosolubles de los productos orgánicos de reacción del ácido sulfúrico de la fórmula general
20



en la que R_1 se escoge del grupo constituido por hidrocarburos o radicales alifáticos saturados de cadena lineal o ramificada que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 24, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 16, átomos de carbono; y M es un catión. Todavía otros tensioactivos aniónicos sintéticos incluyen la clase designada como succinatos, olefin sulfonatos que tienen de aproximadamente 12 a aproximadamente 24 átomos de carbono, y alquilo alciano sulfonatos. Son ejemplos de estos materiales lauril sulfato sódico y lauril sulfato amónico.
25 30

Otros materiales aniónicos útiles en la presente invención son jabones (es decir, sales de metales alcalinos, p.ej. sales de sodio o potasio o amonio o trietanolamina) de ácidos grasos, que típicamente tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 24 átomos de carbono, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ácidos grasos usados en la fabricación de los jabones pueden obtenerse de fuentes naturales, tales como por ejemplo glicéridos obtenidos de plantas o animales (p.ej. aceite de palma, aceite de coco, aceite de soja, aceite de ricino, sebo, manteca de cerdo, etc.). Los ácidos grasos pueden también prepararse sintéticamente. Los jabones están descritos con más detalle en la patente de EEUU n° 4,557,853.
35

Otros materiales aniónicos útiles incluyen fosfatos tales como sales de monoalquil, dialquil y trialquil fosfatos.
40

Otros materiales aniónicos incluyen alcanoil sarcosinatos correspondientes a la fórmula $\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ en la que R es alquilo o alquenilo de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y M es un catión hidrosoluble tal como amonio, sodio, potasio, y alcanolamina (p.ej. trietanolamina), siendo ejemplos preferidos de los mismos lauroil sarcosinato sódico, cocoil sarcosinato sódico, lauroil sarcosinato amónico y miristoil sarcosinato sódico. También son útiles las sales de TEA de sarcosinatos.
45

También son útiles los tauratos que están basados en taurina, que también es conocida como ácido 2-aminoetanosulfónico. Especialmente útiles son los tauratos que tienen cadenas de carbonos entre C_8 y C_{16} . Los ejemplos de tauratos incluyen N-alquiltaurinas tales como aquella preparada por reacción de dodecilamina con isetionato sódico conforme a la enseñanza de la patente de EEUU n° 2,658,072 que se incorpora a la presente invención en su totalidad mediante referencia. Otros ejemplos no limitantes incluyen sales de amonio, sodio, potasio, y alcanolamina (p.ej. trietanolamina) de lauroil metil taurato, lmiristoil metil taurato y cocoil metil taurato.
50

También son útiles los lactilatos, especialmente aquellos que tienen cadenas de carbonos entre C_8 y C_{16} . Ejemplos no limitantes de lactilatos incluyen sales de amonio, sodio, potasio, y alcanolamina (p.ej. trietanolamina) de lauroil lactilato, cocoil lactilato, lauroil lactilato y caproil lactilato.
55

También son útiles en la presente invención como tensioactivos aniónicos alquilamino carboxilatos tales como glutamatos, especialmente aquellos que tienen cadenas de carbono de entre C_8 y C_{16} . Ejemplos no limitantes de glutamatos incluyen sales de amonio, sodio, potasio, y alcanolamina (p.ej. trietanolamina) de lauroil glutamato, miristoil glutamato y cocoil glutamato. Ejemplos no limitantes de tensioactivos aniónicos espumantes preferidos útiles en la presente invención incluyen aquellos seleccionados del grupo constituido por lauril sulfato sódico, lauril sulfato amónico, laureth sulfato amónico, laureth sulfato sódico, trideceth sulfato amónico, trideceth sulfato sódico, cetil sulfato amónico, cetil sulfato sódico, cocoil isetionato sódico, lauroil isetionato sódico, lauroil lactilato sódico, lauroil lactilato de trietanolamina, caproil lactilato sódico, lauroil sarcosinato sódico, miristoil sarcosinato sódico, cocoil sarcosinato sódico, lauroil metil taurato sódico, cocoil metil taurato sódico, lauroil glutamato sódico, miristoil glutamato sódico y cocoil glutamato sódico, y mezclas de los mismos.
60 65

ES 2 334 935 T3

Son especialmente preferidos para el uso en la presente invención lauril sulfato sódico, lauril éter sulfato amónico, lauril éter sulfato sódico, lauroil sarcosinato sódico, cocoil sarcosinato sódico, miristoil sarcosinato sódico, lauroil lactato sódico y lauroil lactatos de trietanolamina.

5 Ejemplos no limitantes de tensioactivos no iónicos espumantes para uso en las composiciones de la presente invención se dan a conocer en McCutcheon's *Detergents and Emulsifiers*, North American Edition (1986), publicado por Allured Published Corporation, y McCutcheon's *Functional materials*, North American Edition (1992), ambas incorporadas a esta solicitud mediante referencia en su totalidad.

10 Los tensioactivos no iónicos espumantes útiles en la presente invención incluyen aquellos seleccionados del grupo constituido por alquil glucósidos, amidas de ácidos grasos polihidroxílicos, ésteres de ácidos grasos alcoxilados, alcoholes etoxilados, ésteres de sacarosa espumantes, óxidos de amina, y mezclas de los mismos.

15 Los alquil glucósidos y alquil poliglucósidos son útiles en la presente invención, y pueden definirse en sentido amplio como productos de condensación de alcoholes de cadena larga, p.ej. alcoholes C8-30, con azúcares o almidones o polímeros de azúcar o almidón, es decir glucósidos o poliglucósidos. Estos compuestos pueden representarse por la fórmula $(S)_n-O-R$ en la que S es un resto de azúcar tal como glucosa, fructosa, manosa y galactosa; n es un número entero de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 100, y R es un grupo alquilo C8-30. Entre los ejemplos de alcoholes de cadena larga de los que puede derivarse el grupo alquilo están incluidos el alcohol decílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol láurico, alcohol miristílico, alcohol oleílico y similares.

Ejemplos preferidos de estos tensioactivos incluyen aquellos en los que S es un resto de glucosa, R es un grupo alquilo C8-20, y n es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 9. Ejemplos comercialmente disponibles de estos tensioactivos incluyen el decil poliglucósido (disponible como APG 325 CS en Henkel) y el lauril poliglucósido (disponible como APG 600 CS y 625 CS en Henkel). También son útiles tensioactivos ésteres de sacarosa tales como cocoato de sacarosa y laurato de sacarosa.

Otros tensioactivos no iónicos útiles incluyen tensioactivos amidas de ácidos grasos polihidroxílicos, ejemplos más específicos de los cuales incluyen glucosamidas, que corresponden a la fórmula estructural:



35 en la que R $\text{R}^2-\text{C}-\text{N}-$ -C₄, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, preferiblemente alquilo C₁-C₄, más preferiblemente metilo o etilo, lo más preferiblemente metilo; R² es alquilo o alqueno C₅-C₃₁, preferiblemente alquilo o alqueno C₇-C₁₉, más preferiblemente alquilo o alqueno C₉-C₁₇, lo más preferiblemente alquilo o alqueno C₁₁-C₁₅; y Z es un resto hidrocarbilo polihidroxílico que tiene una cadena de hidrocarbilo con al menos 3 hidroxilos conectados directamente a la cadena, o un derivado alcoxilado (preferiblemente etoxilado o propoxilado) del mismo.

40 Z es preferiblemente un resto de azúcar seleccionado del grupo constituido por glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa, xilosa, y mezclas de los mismos. Un tensioactivo especialmente preferido que corresponde a la estructura de arriba es coco alquil N-metil glucósido amida (es decir, en la que el resto R²CO deriva de ácidos grasos de aceite de coco). Procedimientos para preparar composiciones que contienen amidas de ácidos grasos polihidroxílicos están descritas, por ejemplo, en la memoria de patente de Gran Bretaña 809,060, publicada el 18 de Febrero de 1959, de Thomas Hedley & Co., Ltd.; patente de EEUU n° 2,965,576, de E.R. Wilson, expedida el 20 de Diciembre de 1960; patente de EEUU n° 2,703,798 de A. M. Schwartz, expedida el 8 de Marzo de 1955; y patente de EEUU n° 1,985,424, de Piggott, expedida el 25 de Diciembre de 1934; que se incorporan a la presente invención en su totalidad mediante referencia.

50 Otros ejemplos de tensioactivos no iónicos adecuados incluyen óxidos de amina. Los óxidos de amina corresponden a la fórmula general R₁R₂R₃NO, en la que R₁ contiene un radical alquilo, alqueno o monohidroxil alquilo de desde aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, con de 0 a aproximadamente 10 unidades de óxido de etileno, y con de 0 a aproximadamente 1 resto glicerilo, y R₂ y R₃ contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono y de 0 a aproximadamente 1 grupo hidroxil, p.ej. radicales metilo, etilo, propilo, hidroxietilo o hidroxipropilo. La flecha en la fórmula es una representación convencional de un enlace semipolar.

60 Los ejemplos de óxidos de amina adecuados para uso en esta invención incluyen óxido de dimetildodecilamina, óxido de oleildi(2-hidroxietil)amina, óxido de dimetiloctilamina, óxido de dimetildecilamina, óxido de dimetiltetradecilamina, óxido de 3,6,9-trioxaheptadecildietilamina, óxido de di(2-hidroxietil)-tetradecilamina, óxido de 2-dodecoxietildimetilamina, óxido de 3-dodecoxi-2-hidroxipropildi(3-hidroxipropil)amina, y óxido de dimetilhexadecilamina.

65 Son ejemplos no limitantes de tensioactivos no iónicos preferidos para uso en la presente invención aquellos seleccionados del grupo constituido por amidas C8-C14 de glucosa, alquil C8-C14 poliglucósidos, cocoato de sacarosa, laurato de sacarosa, óxido de lauramina, óxido de cocoamina, y mezclas de los mismos.

El término "tensioactivo anfótero espumante" como se usa en la presente invención pretende abarcar también tensioactivos de ion dipolar que son bien conocidos por los formuladores peritos en la técnica como un subconjunto de los tensioactivos anfóteros.

En las composiciones de la presente invención pueden usarse una amplia variedad de tensioactivos anfóteros espumantes. Son particularmente útiles aquellos que se han descrito ampliamente como derivados de aminas alifáticas secundarias y terciarias, preferiblemente en las que el nitrógeno está en un estado catiónico, en las que los radicales alifáticos pueden ser de cadena lineal o ramificada y en las que uno de los radicales contiene un grupo ionizable solubilizante en agua, p.ej. carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato.

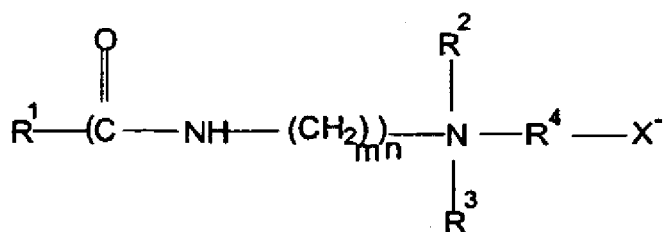
Ejemplos no limitantes de tensioactivos anfóteros útiles en las composiciones de la presente invención están descritas en McCutcheon's *Detergents and Emulsifiers*, North American Edition (1986), publicado por Allured Publishing Corporation, y McCutcheon's *Functional Materials*, North American Edition (1992); ambas incorporadas a esta solicitud mediante referencia en su totalidad.

Ejemplos no limitantes de tensioactivos anfóteros o de ion dipolar son aquellos seleccionados del grupo constituido por betaínas, sultaínas, hidroxisultaínas, alquiliminoacetatos, iminodialcanoatos, iminoalcanoatos y mezclas de los mismos.

Ejemplos de betaínas incluyen las betaínas de alquilo superior tales como coco dimetil carboximetil betaína, lauril dimetil carboximetil betaína, lauril dimetil alfacarboxietil betaína, cetil dimetil carboximetil betaína, cetil dimetil betaína, (disponible como Lonaine 16SP en Lonza Corp.), lauril bis-(2-hidroxietil) carboximetil betaína, oleil dimetil gamma-carboxipropil betaína, lauril bis-(hidroxipropil) alfa-carboxietil betaína, coco dimetil sulfopropil betaína, lauril dimetil sulfoetil betaína, lauril bis-(2-hidroxietil) sulfopropil betaína, amidobetaínas y amidosulfobetaínas (en las que el radical RCONH(CH₂)₃ está unido al átomo de nitrógeno de la betaína), oleil betaína (disponible como Velvetex anfótero OLB-50 en Henkel) y cocamidopropil betaína (disponible como Velvetex BK-35 y BA-35 en Henkel).

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

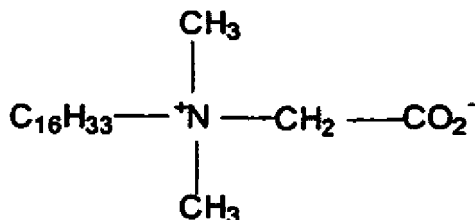
Para uso en la presente invención se prefieren tensioactivos anfóteros que tienen la siguiente estructura:



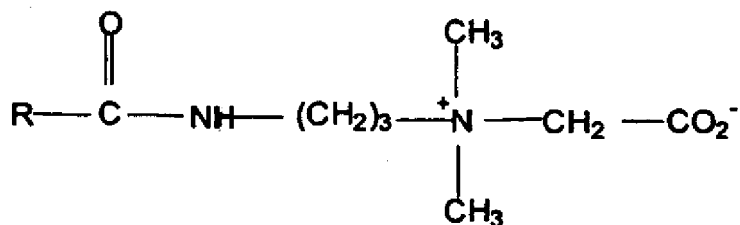
en la que R¹ es alquilo no sustituido, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada que tiene de aproximadamente 9 a aproximadamente 22 átomos de carbono. Preferiblemente R¹ tiene de aproximadamente 11 a aproximadamente 18 átomos de carbono; más preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono; m es un número entero de 1 a aproximadamente 3, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, y más preferiblemente aproximadamente 3; n es 0 ó 1, preferiblemente 1; R² y R³ se seleccionan independientemente del grupo constituido por alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono, no sustituido o mono-sustituido con hidroxilo, preferiblemente R² y R³ son CH₃; X son CH₃; X se selecciona del grupo constituido por CO₂, SO₃ y SO₄; R⁴ se selecciona del grupo constituido por alquilo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, no sustituido o mono-sustituido con hidroxilo, que tiene de 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono. Cuando X es CO₂, R⁴ tiene preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, más preferiblemente 1 átomo de carbono. Cuando X es SO₃ o SO₄, R⁴ tiene preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono, más preferiblemente 3 átomos de carbono.

Ejemplos de tensioactivos anfóteros de la presente invención incluyen los siguientes compuestos:

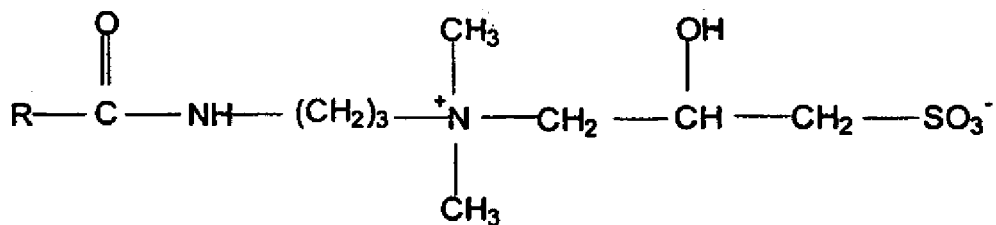
Cetil dimetil betaína (este material también tiene la designación CTFA cetil betaína);



Cocamidopropilbetaína;



y cocamidopropil hidroxí sultaína;



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

Los tensioactivos catiónicos son otra clase útil de tensioactivos que pueden emplearse como agentes auxiliares. Son particularmente útiles como aditivos para potenciar el tacto de piel y proporcionar ventajas de acondicionamiento de la piel. Una clase de tensioactivos catiónicos es la de sales de amonio heterocíclicas tales como cloruro de cetil o estearil piridinio, metil sulfato de alquil amidoetil pirrolidino, cloruro de lapirio.

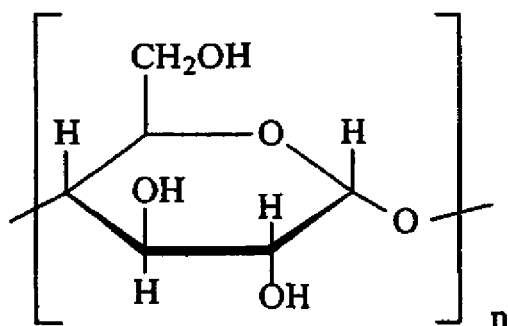
Las sales de tetraalquilamonio son otra clase útil de tensioactivos catiónicos. Los ejemplos incluyen cloruro o bromuro de cetil o estearil trimetil amonio; haluros hidrogenados de palma o sebo trimetilamonio; haluros o metil sulfatos de behenil trimetil amonio; haluros de decil isononil dimetil amonio; haluros de disebo (o diestearil) dimetil amonio; y cloruro de behenil dimetil amonio.

Otros tipos de tensioactivos catiónicos que pueden emplearse son las diversas aminas cuaternarias etoxiladas y ésteres cuaternarios. Son ejemplos lactato de PEG-5 estearil amonio (p.ej. Genamin KSL fabricado por Clarion), cloruro de PEG-2 coco amonio, cloruro de PEG-15 sebo hidrogenado amonio, cloruro de pEG 15 estearil amonio, cloruro de dialmitoil etil metil amonio, metil sulfato de dipalmitoil hidroxietilo, lactato de estearil amidopropil dimetilamina.

Todavía otros tensioactivos catiónicos útiles son hidrolizados cuaternizados de proteínas de seda, trigo y queratina.

ES 2 334 935 T3

El compuesto que cuando se añade a la formulación induce la formación de un líquido bifásico (multifásico) es polidextrosa. Generalmente, la polidextrosa tiene una formulación como la siguiente:



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

Los compuestos de polidextrosa de la invención que inducen el carácter bifásico pueden definirse también por el peso molecular, que deberían de tener en el intervalo de PM de 600 a aproximadamente 3600, más preferiblemente de 700 a 3000, más preferiblemente de 700 a 1800, más preferiblemente de 900 a 1500.

Ya se defina por las unidades de glucosa o por el PM, debe entenderse que el punto crítico es que la estructura sea tal que induzca la formación de una formulación multifásica/bifásica definida por aquellas características que a su vez definen el líquido bifásico (p.ej. viscosidad de y estabilidad en el estado bifásico).

Una fuente de polidextrosa son los edulcorantes de maíz. Los edulcorantes de maíz son una clase de edulcorantes derivados del maíz por hidrólisis de polímeros de almidón de maíz que da unidades de dextrosa de varias longitudes. El grado de conversión de la molécula de almidón se mide por el equivalente de dextrosa, D.E.; los edulcorantes de maíz se convierten en mayor grado y tienen pesos moleculares inferiores. Dependiendo del grado de conversión de la molécula de almidón, los edulcorantes de maíz se clasifican como sigue:

- conversión muy baja: D.E. de 20 e inferior;
- conversión baja: D.E. de 20 - 38;
- conversión regular: D.E. de 38 - 48;
- conversión intermedia: D.E. de 48 - 58;
- conversión alta: D.E. de 58 - 68;
- conversión extra alta: D.E. de 68 y superior.

El grado de conversión afecta a la funcionalidad del edulcorante de maíz; los edulcorantes de bajo D.E. tienen un efecto mayor en el incremento de la temperatura vítrea de sus mezclas con azúcares. Una clase importante de edulcorantes de maíz a este respecto son las maltodextrinas, hidrolizado del almidón a un D.E. de menos de 20. Una serie amplia de maltodextrinas se fabrican por Grain Processing Corporation con el nombre comercial de Maltrin.

La cantidad de polidextrosa usada para inducir el estado bifásico puede variar dependiendo de que se use sal/ electrolito.

Así, por ejemplo, si no se usa nada de sal (el uso de nada de o poca sal también distingue esta invención de otros líquidos bifásicos de la técnica en los que de hecho se requieren cantidades relativamente grandes de sal, p.ej. mayores del 3% en peso, para inducir la fase líquida), entonces generalmente se necesita al menos 15% en peso de polidextrosa para inducir una separación bifásica (suponiendo una concentración de tensioactivo de al menos 20%).

Debe señalarse que hay una interacción entre tensioactivo más azúcar total y la cantidad de sal necesaria. A medida que aumenta la cantidad total de tensioactivo mas azúcar, menos sal, si es que alguna, se necesita para el efecto de espesamiento por dilución.

Hay también generalmente un equilibrio entre la cantidad de tensioactivo usada y la cantidad de polidextrosa. Generalmente, menos tensioactivo requiere más polidextrosa y, a la inversa, más tensioactivo requiere menos polidextrosa. Así, por ejemplo, de 5% a 10% en peso de tensioactivo puede requerir aproximadamente 40% o más de

ES 2 334 935 T3

polidextrosa y 35% de tensioactivo puede necesitar solamente de aproximadamente 10% a 15% de polidextrosa, incluso en ausencia de sal. Las diversas permutaciones para una composición típica pueden verse, por ejemplo, en el diagrama de fases de la Figura 2, en el que se ve el límite entre una capa y dos capas.

- 5 Generalmente, el límite superior de polidextrosa usado es de aproximadamente el 75%. Este no es un límite superior con respecto a la inducción de un líquido bifásico.

Si se usa electrólito/sal, típicamente se usará en una cantidad de 0,5% a no más de 3% en peso, más preferiblemente 2,5% o menos, más preferiblemente 2,0% o menos, de la composición total.

10

Preferiblemente, el electrólito no es un electrólito quelante (estos generalmente tienen una baja biodegradabilidad).

Típicamente, el electrólito debe ser una sal sulfato, bisulfato, carbonato, bicarbonato, fosfato, cloruro, etc. Los ejemplos incluyen sulfato sódico, sulfato potásico, sulfato amónico, cloruro sódico y cloruro magnésico. El sulfato magnésico y el cloruro sódico son particularmente preferidos.

15

Finalmente, el resto de la composición es agua y componentes minoritarios.

Para medir el efecto de espesamiento por dilución del azúcar, tensioactivo, etc., típicamente se mide la dilución a una relación de formulación a agua de 90:10 a 10:90, preferiblemente de 85:15 a 15:85, más preferiblemente de 80:20 a 20:80.

20

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

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

Ejemplos de tales incluyen alcoholes, particularmente poli(óxidos de alquileo) que tienen un PM de 200-6000, preferiblemente de 200 a 3000. El polialquilenglicol puede estar compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas como polímeros o como copolímeros. Ejemplos específicos incluyen polietilenglicoles tales como PEG 400. Como se indicó, no se requiere el uso de tales alcoholes.

30

La composición puede comprender además espesantes. Generalmente el espesante/modificador de la viscosidad sirve para espesar la capa superior y/o la inferior.

35

Entre los espesantes que pueden usarse se incluyen poliéteres modificados hidrofóbamente. Ejemplos de esta clase de espesantes que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, ésteres de azúcar tales como triisosteato de PEG (160) sorbitán (Rheodol TWS -399C de Kao Chemicals), o tetraestearato de PEG-120 pentaeritrito de Croda. Otros ejemplos incluyen Glucam DOE 120 (dioleato de PEG 120 metil glucosa); Rewoderm® (cocoato, palmato o sebacato de glicerilo modificado con PEG) de Rewo Chemicals; Antil® 141 (de Goldschmidt); y polímeros de Carbopol® de Noveon.

40

Otra clase de polímeros adecuados son éteres de celulosa modificados hidrófobamente que incluyen pero no se limitan a hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y éteres de celulosa con cadenas laterales largas tales como nonoxinil hidroxietilcelulosa (Amerchol Polymer HM 1500).

45

Otra clase de polímeros adecuados son los copolímeros de acrilato modificados hidrófobamente, tales como Antil 208® (de Goldschmidt; copolímero de acrilato/steareth-50 acrilato).

Otra clase de polímeros adecuados son los poliuretanos modificados hidrófobamente tales como las series Acrysol (p.ej. Acrysol RM-2020) de Rhom and Haas.

50

Otra clase de espesantes adecuados son gomas xantana, gomas guar y gomas guar químicamente modificadas.

Además de los ingredientes señalados anteriormente, las composiciones de la invención pueden contener hidrótropos que incluyen pero no se limitan a alcoholes de cadena corta monohidroxílicos o dihidroxílicos, xileno sulfonatos y hexilén glicol, cuyo propósito es evitar la formación de fases de cristal líquido que resulta de la separación del material tensioactivo en la fase superior, incrementando así su concentración aparente.

55

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

60

El agente beneficioso puede ser un material insoluble en agua que puede proteger, hidratar o acondicionar la piel cuando se aplican sobre ella composiciones de la invención. Estos pueden incluir aceites de silicona y gomas, grasas y aceites, ceras, hidrocarburos (p.ej. vaselina), ácidos y ésteres grasos superiores, vitaminas, protectores solares. Pueden incluir cualquiera de los agentes, por ejemplo, mencionados en la columna 8, línea 31 a columna 9, línea 13 de la patente de EEUU n° 5,759,969, que de este modo se incorporan específicamente mediante referencia a la presente solicitud.

65

ES 2 334 935 T3

El agente beneficioso puede ser también un material soluble en agua tal como glicerina, polioles (p.ej. sacáridos), enzimas y α - o β -hidroxiácidos bien solos o incluidos en un agente beneficioso oleoso.

El agente beneficioso puede encontrarse bien en la capa superior o bien en la inferior dependiendo de su solubilidad y coeficiente de reparto. Por ejemplo, el aceite puede repartirse en la capa superior mientras que agentes más solubles en agua (p.ej. hidroxiácidos) pueden ir a la inferior.

Las composiciones pueden comprender perfumes, agentes secuestrantes tales como EDTA, EHDP en cantidades de 0,01% a 1%, preferiblemente de 0,01% a 0,05%; agentes colorantes, opacificantes y nacarantes tales como estearato de cinc, estearato magnésico, TiO_2 , mica, EGMS (monoestearato de etilenglicol) o copolímeros de estireno/acrilato.

Las composiciones pueden comprender adicionalmente antimicrobianos tales como 2- hidroxí 4,2',4' triclorodifeniléter (DP300), 3,4,4'-triclorocarbanilida, aceites esenciales y conservantes tales como dimetil hidantoina (Glydant XL 1000), parabenos, ácido sórbico, etc.

Las composiciones pueden comprender también coco acil mono o dietanol amidas como intensificadores de la espuma, y también pueden usarse ventajosamente sales fuertemente ionizantes tales como cloruro sódico y sulfato sódico.

También pueden usarse ventajosamente antioxidantes tales como, por ejemplo, hidroxitolueno butilado (BHT), en cantidades de aproximadamente 0,01% o mayores si es apropiado.

Acondicionadores catiónicos que pueden usarse incluyen Quatrisoft LM-200 Polyquaternium-24, Merquat Plus 3330- Polyquaternium 39; y acondicionadores tipo Jaguar®.

Las composiciones pueden incluir también arcillas tales como arcillas Bentonite® así como materiales constituidos por partículas tales como abrasivos, centelleantes y relucientes.

Las composiciones de la invención, cuando se desmezclan, tienen típicamente una viscosidad de la capa inferior que es menor que la viscosidad de la capa superior, y una densidad de la capa inferior que es mayor que la densidad de la capa superior.

Las composiciones de la invención, en un estado separado, son también estables en el sentido de que no se produce recristalización (p.ej. en la capa inferior) incluso cuando se deja reposar durante más de 6 meses a una temperatura de 0°C.

Las composiciones de la invención tienen un elemento empírico porque están pensadas para ser agitadas por el consumidor para mezclar y formar una única fase visible antes de que se separe de nuevo después de un tiempo, entre desde aproximadamente unos pocos segundos a no más de aproximadamente 24 horas.

Cuando se mezclan, las composiciones tienen típicamente una viscosidad en el intervalo de 100 a 5000, preferiblemente de 200 a 400 mPas a un gradiente de corte de 10 s^{-1} a 25°C, medida usando un reómetro Haake RV20 Rotovisco.

Finalmente, los envases en los que están contenidas las composiciones son preferiblemente translúcidos o transparentes. Con esto se quiere decir que los materiales (p.ej. plásticos) tienen una transmitancia de luz mayor del 50%, preferiblemente mayor del 75%, más preferiblemente mayor del 85%, medida a una longitud de onda de 460 nm según se determina por métodos espectroscópicos convencionales. En términos prácticos el envase debe ser suficientemente transparente para permitir que la separación de las dos o más capas sea visible a simple vista.

Cuando en la memoria descriptiva se usa el término "que comprende" se pretende incluir la presencia de características, números enteros, etapas, componentes, citados, pero no excluir la presencia o adición de una o más características, números enteros, etapas, componentes o grupos de los mismos.

Los ejemplos siguientes están pensados para ilustrar adicionalmente la invención y no pretenden limitar la invención en modo alguno.

A menos que se indique de otro modo, todos los porcentajes están pensados como porcentajes en peso.

Metodología

Medición de la viscosidad

Descripción

Se usó un reómetro Haake para medir las viscosidades de productos de lavado personal líquidos y semisólidos a pequeña escala, midiéndose la viscosidad a varios gradientes de corte.

ES 2 334 935 T3

Equipamiento

El instrumento era un reómetro RV 20 Rotovisco RC 20 que incluye una unidad de control de temperatura de soporte y muestra, vasos y cuerpos fijos (“bobs”) para cargar la muestra, un baño de agua que se mantiene a 25°C y un ordenador y un registrador para manipular y registrar los datos.

Procedimiento operativo

El reómetro Haake, ordenador, monitor e impresora se encendieron.

Baño de agua: El baño de agua se llenó con agua hasta un nivel requerido, se ajustó la temperatura apropiada y se encendió el baño de agua.

Sistemas de medición: La muestra se cargó en el reómetro y se equilibró a 25°C.

- a) se seleccionaron el vaso y el cuerpo fijo para el producto como se indica a continuación:
 - i) NV para mediciones de viscosidad de productos de baja viscosidad, p.ej. soluciones diluidas, zumos de frutas, etc,
 - ii) SV1 para mediciones de viscosidad de líquidos de alta viscosidad que trabaja en el intervalo de bajo a medio que consta de un vaso SV con un rotor (cuerpo fijo). Este es el vaso y cuerpo fijo que se usa típicamente para medir productos de gel de ducha;
- b) el rotor (cuerpo fijo) se fijó en el segmento superior del sistema de medición;
- c) el reómetro RV 20 se ajustó usando el botón de cero;
- d) la muestra se vertió en el vaso hasta llenar casi tres cuartas partes (aprox. 20 g) y entonces el vaso se deslizó cuidadosamente a través del controlador de temperatura y se atornilló al segmento principal del reómetro de modo que se sumergió en el producto y la muestra quedó ligeramente por encima del borde del cuerpo fijo,
- e) se esperó de 5 a 10 minutos después de cargar la muestra para asegurar el equilibrio de la muestra para ajustarse a la temperatura (ajuste de parámetros en el ordenador mientras se espera al equilibrio de la temperatura).

Ordenador

- a) se insertó un disquete y se cargó un archivo estándar previo si ya hay uno guardado en el disco. Si no, se cargaron los siguientes detalles en el ordenador:
 - i) medición: seleccionar SV1, NV1, SV2P dependiendo del husillo usado;
 - ii) seleccionar cuatro segmentos para cuatro gradientes de corte, 1, 10, 100, 400 a 25°C y en 10 etapas;
- b) en la pantalla del ordenador siguen las etapas siguientes para cargar los detalles anteriores:

medición - identificación (registro de detalles de la muestra);

medición - parámetro - seleccionar SV1;

medición - ir inmediatamente (después de que la muestra esté equilibrada);
- c) esto inicia la medición que lleva aproximadamente 10 minutos;
- d) una vez que se completó la medición, los resultados se guardaron en el disquete; los resultados se imprimieron o se presentaron como representación gráfica.

Resultados

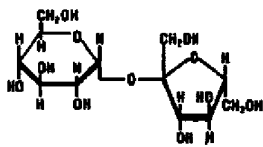
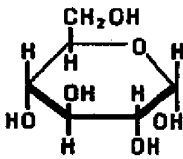
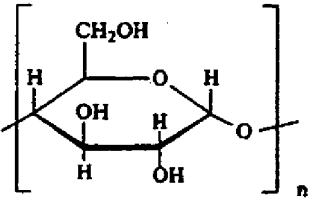
Los resultados se registraron como viscosidad en mPas (cps) a los gradientes de corte: 1/seg, 10/seg y 100/seg. La temperatura y el tamaño del husillo (cuerpo fijo) se registraron con cada medición de muestra.

ES 2 334 935 T3

Materiales y métodos

Materiales

Materias primas

	Nombre Comercial	Estructura
Laureth Eter Sulfato Na		--
Coco Amido Propil Betaína	Tegobetaína F-50	--
Almeo Blend	Almeo Blend	--
Sorbitol	Sorbitol	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{HOCH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $
Sacarosa	Sacarosa	
Glucosa	Glucosa	
Polidextrosa (Pm medio = 3600)	Maltrine M40	
Polidextrosa (Pm medio = 1800)	Maltrine M100	
Polidextrosa (Pm medio = 1000)	Maltrine M180	
Polidextrosa (Pm medio = 720)	Maltrine M250	
Sulfato magnésico	Mg ⁺ SO ₄	--

Preparación de formulación

Se preparó una solución sencilla de tensioactivo de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 35,0% en peso sin sacárido alguno. Entonces se añadieron sacáridos al nivel deseado. Después de añadir los sacáridos la muestra se calentó durante 1 hora a 60°C para disolver cualquier material sólido, entonces se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez que la muestra alcanzó el equilibrio a temperatura ambiente se mezcló agitando y se hicieron observaciones.

Viscosidad y apariencia del producto

Se examinaron las formulaciones en lo relativo a su viscosidad usando protocolos de PM convencionales como se expuso en la sección de metodología anterior. Las formulaciones se observaron para ver cualquier decoloración y recristalización de sacáridos a temperatura ambiente.

Ejemplos

Ejemplos 1-6 y Comparativos 1-4

- 5 Se examinó polidextrosa (es decir, Polydextrose M180) en su capacidad para facilitar la formación de formulaciones bifásicas de gel de ducha en comparación con sacarosa, sorbitol y glucosa. Los resultados se exponen en la Tabla 1 y 2 siguientes.

Tabla 1
Comparación de Sacarosa, Sorbitol, Glucosa y Polidextrosa

Ingredientes	Comparativo 1 % Ingredientes	Comparativo 2 % Ingredientes	Comparativo 3 % Ingredientes	Ejemplo 1 % Ingredientes	Ejemplo 2 % Ingredientes
Laureth Eter Sulfato Na	10,0	10,0	10,0	10,0	8,3
Cocoamido Propil Betaína	5,0	5,0	5,0	5,0	8,3
Sacarosa	10-50	--	--	--	--
Sorbitol	--	10-50	--	--	--
Glucosa	--	--	10-50	--	--
Polydextrose M180 (PM medio = 1000)	--	--	--	40,0	33,3
MgSO4	--	--	--	--	--
NaCl	--	--	--	--	--
PEG-400	--	--	--	--	--
Agua	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100
Bifásica	No	No	No	Si, ligeramente	Si, 80:20

Como se ve en la Tabla 1, cuando se usa de 15% a 16% de tensioactivo (LESS/CAPS) solo la polidextrosa fue capaz de facilitar la separación de fases en ausencia de sal (Ejemplos 1 y 2).

En la Tabla 2, que se muestra a continuación, los solicitantes analizan el efecto de una sal (p.ej. MgSO₄) así como el efecto de la cantidad de tensioactivo frente a la cantidad necesaria de polidextrosa.

Tabla 2

	Comparativo 4	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Ingredientes	% Ingredientes	% Ingredientes	% Ingredientes	% Ingredientes	% Ingredientes
Laureth Eter Sulfato Na	8,3-11,5	8,3-11,5	8,3	3,3	23,3
Cocoamido Propil Betaína	8,3-11,5	8,3-11,5	8,2	1,7	11,7
Polidextrosa M040 (PM medio = 3600)	--	--	--	--	--
Polidextrosa M100 (PM medio = 1800)	23,0-35,0	--	--	--	--
Polidextrosa M180 (PM medio = 1000)		23,0-35,0	20,0	60,0	15,0
Polidextrosa M250 (PM medio = 720)	--	--	--	--	--
MgSO4	--	--	1,0-3,0	--	--
NaCl	--	--	--	--	--
PEG-400	--	--	--	--	--
Agua	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100
Bifásica	No	Si, 60:40	Si, 80:20 a 50:50	Si, 90:10	Si, 90:10

ES 2 334 935 T3

Esta Tabla también muestra varios puntos. En primer lugar, esta Tabla muestra que la cantidad de polidextrosa puede reducirse sin aumentar la cantidad de tensioactivo si se usan pequeñas cantidades de sal (p.ej. MgSO_4) (véase Ejemplo 4). También muestra la Tabla 2 que mayores cantidades de polidextrosa permiten cantidades mucho menores de tensioactivo (Ejemplo 5) y, a la inversa, cantidades elevadas de tensioactivo permiten usar cantidades inferiores de polidextrosa (Ejemplo 6). Otro punto interesante es que la polidextrosa M100 no parece formar una formulación bifásica. Sin embargo, como se ve en la Tabla 3 más adelante, cuando se añade sal se forma una formulación bifásica incluso con menores cantidades de tensioactivo.

Ejemplo 7-12 y Comparativo 5

Diferentes sistemas tensioactivos son también capaces de producir formulaciones bifásicas cuando se combinan con las cantidades adecuadas de polidextrosa y sal. Como con LESS/CAPB, la combinación de lauril éter sulfato amónico, lauril sulfato amónico y cocoilmonoetanolamida facilitará también la separación de fases (véase la Tabla 3 más adelante). Los ejemplos 7-9 y el Comparativo 5 comparan la polidextrosa M180 con y sin sal en la mezcla tensioactiva. No se consigue separación de fases con 25% de polidextrosa M180 sola (Comparativo 5), pero puede conseguirse separación de fases con incorporación de bajas cantidades de MgSO_4 o NaCl (Formulaciones 7-9).

También, la adición de bajas cantidades de sal facilita la separación de fases con otra polidextrosa. Pueden producirse formulaciones bifásicas similares con polidextrosa M250 (Ejemplo 10), polidextrosa M100 (Ejemplo 11) y polidextrosa M040, aunque la capa inferior es turbia en estas tres formulaciones (Tabla 3 siguiente). Usando bajas cantidades de sal pueden usarse una serie de diferentes materiales de polidextrosa con diferentes pesos moleculares y diferentes números de unidades de glucosa para facilitar la formación de formulaciones bifásicas de tensioactivos.

TABLA 3

Combinación de tensioactivos

	Comp. 5	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. * 11	Ej. * 12
Ingredientes	% Ing	% Ing	% Ing	% Ing	% Ing	% Ing	% Ing
Laureth éter sulfato Na	--	--	--	--	--	--	--
Cocoamido propil betaína	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Lauril sulfato amónico; lauril éter sulfato amónico; cocomonoetanolamina	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0
Polidextrosa M040 (PM medio = 3600)	--	--	--	--	--	--	5,0
Polidextrosa M100 (PM medio = 1800)	--	--	--	--	--	5,0	--
Polidextrosa M180 (PM medio = 1000)	25,0	20,0	20,0	20,0	--	--	--
Polidextrosa M250 (PM medio = 720)	--	--	--	--	20,0	--	--
MgSO_4	0,0	1,0	1,0	--	--	--	--
NaCl	--	--	--	1,5	3,0	3,0	3,0
PEG-400	--	--	2,0	--	--	--	--
Agua	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100
Bifásica	No	Si, 60:40	Si, 60:40	Si, 80:20	Si, 50:50	Si, 80:20	Si, 40:60

* Composiciones no usadas conforme a la invención

ES 2 334 935 T3

Los Ejemplos 13 y 14 siguientes son similares a los Ejemplos 11 y 12 excepto en que usan un 5% de sal en lugar de un 3%.

	Ejemplo 13 *	Ejemplo 14 *
Ingredientes	% Ingredientes	% Ingredientes
Laureth Eter Sulfato Na	--	--
Cocoamido Propil Betaína	2,0	2,0
Lauril Sulfato Amónico; Laurileter Sulfato Amónico; Cocomonoetanolamida	10,0	10,0
Sacarosa	--	--
Sorbitol	--	--
Glucosa	--	--
Polidextrosa M040 (PM medio = 3600)	--	5,0
Polidextrosa M100 (PM medio = 1800)	5,0	--
Polidextrosa M180 (PM medio = 1000)	--	--
Polidextrosa M250 (PM medio = 720)	--	--
MgSO ₄	--	--
NaCl	5,0	5,0
PEG-400	--	--
Agua	C.S. hasta 100	C.S. hasta 100
Bifásica	Si, 50:50	Si, 70:30

* Composiciones no usadas conforme a la invención

ES 2 334 935 T3

Ejemplo 15

La Tabla 4 siguiente muestra una variedad de parámetros de formulación que conducen a formulaciones de productos bifásicos como se indica en la Tabla siguiente.

TABLA 4

Parámetros de formulaciones que conducen a formaciones de productos bifásicos como se indica en la columna de separación de fases

% Tensioactivo total	% MD 180	% MgSO ₄	% Agua	Separación de fases	Superior (cm)	Inferior (cm)	% Capa superior
15.0	10,0	1,00	74,0	NO	--	--	
14,3	14,3	0,95	71,4	NO	--	--	
13,6	18,2	0,91	68,2	NO	--	--	
13,0	21,7	0,87	65,2	NO	--	--	
20,0	10,0	1,00	69,0	NO	--	--	
19,0	14,3	0,95	66,7	NO	--	--	
18,2	18,2	0,91	63,6	NO	--	--	
17,4	21,7	0,87	60,9	NO	--	--	
25,0	10,0	1,00	64,0	NO	--	--	
23,8	14,3	0,95	61,9	SI	3,5	0,5	87,5
22,7	18,2	0,91	59,1	SI	3,5	0,5	87,5
21,7	21,7	0,87	56,5	SI	3,4	0,6	85,0
15,0	10,0	2,00	73,0	NO	--	--	
14,3	14,3	1,90	69,5	NO	--	--	
13,6	18,2	1,82	66,4	SI	3,4	0,6	85,0
13,0	21,7	1,74	63,5	SI	2,1	1,9	52,5
20,0	10,0	2,00	68,0	NO	--	--	
19,0	14,3	1,90	64,8	SI	3,0	1,0	75,0
18,2	18,2	1,82	61,8	SI	2,8	1,2	70,0
17,4	21,7	1,74	59,1	SI	2,7	1,3	67,5
25,0	10,0	2,00	63,0	SI	3,7	0,3	92,5
23,8	14,3	1,90	60,0	NO	--	--	
22,7	18,2	1,82	57,3	SI	3,6	0,4	90,0
21,7	21,7	1,74	54,8	SI	3,0	1,0	75,0
15,0	10,0	3,00	72,0	SI	3,5	0,5	87,5
14,3	14,3	2,86	68,6	SI	2,8	1,2	70,0
13,6	18,2	2,73	65,5	SI	2,2	1,8	55,0

ES 2 334 935 T3

	% Tensioactivo total	% MD 180	% MgSO4	% Agua	Separación de fases	Superior (cm)	Inferior (cm)	% Capa superior
5	13,0	21,7	2,61	62,6	SI	1,8	2,2	45,0
	20,0	10	3,00	67,0	SI	3,5	0,5	87,5
10	19,0	14,29	2,86	63,8	SI	2,9	1,1	72,5
	18,2	18,18	2,73	60,9	SI	3,3	0,7	82,5
	17,4	21,74	2,61	58,3	SI	2,2	1,8	55,0
15	25,0	10	3,00	62,0	NO	--	--	
	23,8	14,29	2,86	59,0	NO	--	--	
	22,7	18,18	2,73	56,4	SI	2,2	1,4	61,1
20	21,7	21,74	2,61	53,9	SI	2,8	1,2	70,0
	15,0	0,00	0	85,0	NO	--	--	
	13,6	9,09	0	77,3	NO	--	--	
25	13,0	13,04	0	73,9	NO	--	--	
	12,5	16,67	0	70,8	NO	--	--	
	12,0	20,00	0	68,0	NO	--	--	
30	10,7	28,57	0	60,7	NO	--	--	
	20,0	0,00	0	80,0	NO	--	--	
35	18,2	9,09	0	72,7	NO	--	--	
	17,4	13,04	0	69,6	NO	--	--	
	16,7	16,67	0	66,7	NO	--	--	
40	16,0	20,00	0	64,0	SI	3,5	0,5	87,5
	14,3	28,57	0	57,1	SI	3,1	0,9	77,5
	13,8	31,03	0	55,2	SI	3,1	0,9	77,5
45	13,3	33,33	0	55,3	SI	3,1	0,9	77,5
	12,5	37,50	0	50,0	SI	3,0	1,0	75,0
	11,8	41,18	0	47,1	NO	--	--	
50	25,0	0,00	0	75,0	NO	--	--	
	22,7	9,09	0	68,2	NO	--	--	
	21,7	13,04	0	65,2	NO	--	--	
55	20,8	16,67	0	62,5	NO	--	--	
	20,0	20,00	0	60,0	SI	3,6	0,4	90,0

ES 2 334 935 T3

	% Tensioactivo total	% MD 180	% MgSO ₄	% Agua	Separación de fases	Superior (cm)	Inferior (cm)	% Capa superior
5	19,2	23,08	0	57,7	SI	3,2	0,8	80,0
	30,0	0,00	0	70,0	NO	--	--	
10	27,3	9,09	0	63,6	NO	--	--	
	26,1	13,04	0	60,9	NO	--	--	
	25,00	16,67	0	58,3	NO	--	--	
15	24,00	20,00	0	56,0	SI	3,2	0,8	80,0
	23,1	23,08	0	53,8	SI	3,2	0,8	80,0
	22,2	25,93	0	51,9	SI	3,0	1,0	75,0
20	21,4	28,57	0	50,0	SI	3,0	1,0	75,0
	20,0	33,33	0	46,7	SI	3,0	1,0	75,0
	18,8	37,50	0	43,8	SI	2,8	1,2	70,0
25	17,6	41,18	0	41,2	SI	2,8	1,2	70,0
	10,0	30,00	0	60,0	NO	--	--	
	9,5	33,33	0	57,1	NO	--	--	
30	20,0	30,00	0	50,0	SI	3,0	1,0	75,0
	19,0	33,33	0	47,6	SI	3,0	1,0	75,0
35	18,2	36,36	0	45,5	SI	2,8	1,2	70,0
	17,4	39,13	0	43,5	SI	2,8	1,2	70,0
	16,7	41,67	0	41,7	SI	2,4	1,6	60,0
40	15,4	46,15	0	38,5	SI	2,4	1,6	60,0
	14,3	50,00	0	35,7	SI	2,5	1,5	62,5
	30,0	20,00	0	50,0	SI	3,0	1,0	75,0
45	28,6	23,81	0	47,6	SI	3,0	1,0	75,0
	27,3	27,27	0	45,5	SI	2,8	1,2	70,0
50	26,1	30,43	0	43,5	SI	2,8	1,2	70,0

55 Ejemplo 16

En este ejemplo los solicitantes prepararon muestras que comprenden una relación 2:1 de lauril éter sulfato sódico a cocoamidopropil betaína (LESS/CAPB) como tensioactivo; maltodextrina y glicerol. Los solicitantes compararon entonces la viscosidad de las muestras sin diluir con la viscosidad de las mismas muestras cuando se diluyeron (muestra a agua). Se tomaron mediciones a una relación de dilución de 2 a 1.

Los resultados se exponen en la Tabla siguiente.

Tabla 5
Comparación de la viscosidad de las muestras LESS/CAPB (2:1) – MD 180 antes y después de dilución

Muestra				Original			Dilución 2:1		
% Tens.	% MD	Agua	% Glicerol	1 s ⁻¹	10 s ⁻¹	100 s ⁻¹	1 s ⁻¹	10 s ⁻¹	100 s ⁻¹
10	60	30	0	12,230	8,300	3,490	55,220	10,560	1,069
15	50	35	0	11,600	4,400	2,700	171,460	13,480	1,880
20	50	30	0	37,600	12,350	3,800	221,678	16,480	2,230
25	40	35	0	25,634	7,933	21	551,097	53,360	6,220
30	40	30	0	27,088	5,849	520	204,650	31,754	3,360
20	40	35	5	11,435	6,848	1,315	193,037	17,196	2,065

ES 2 334 935 T3

El mecanismo para el espesamiento por dilución observado en la Tabla se cree que se explica por el comportamiento de fases. Específicamente, la formulación original de dos capas (bifásica) se cree que presenta relativamente baja viscosidad debido a la existencia de fase dispersa en la fase continua. Esto es, típicamente la viscosidad es lo suficientemente baja para que la fase dispersa se separe de la fase continua formando un producto de dos capas (bifásico). Al diluir, se cree que la muestra se aproxima a una fase de solución isotrópica (límite de dos fases a una fase), y la viscosidad se cree que se incrementa debido a la existencia de micelas de tensioactivo de tipo bastoncillo y a la disminución de la cantidad de fase dispersa.

La viscosidad se cree que alcanza un máximo en el límite de la fase isotrópica. La dilución adicional con agua se cree que rompe la micela de tipo bastoncillo en micelas esféricas conduciendo a una viscosidad similar a la del agua. El fenómeno de espesamiento por dilución puede ocurrir dentro de una amplia gama de concentraciones de tensioactivo y polisacárido, y puede ocurrir con o sin sal.

La Figura 1 es un gráfico que muestra cambios en la viscosidad (medida a un gradiente de corte de 10 s^{-1}) de la formulación al diluirla en agua.

Ejemplo 17

La Tabla 6 presenta tres formulaciones de combinación de LESS/CAPB - MD 180. Conforme al diagrama de fases que se muestra en la Figura 2, las tres formulaciones están en la región bifásica que separa visiblemente la formulación en dos capas. Como se muestra en la Figura 3, que mide la viscosidad de la formulación al diluirla (rutas mostradas en la Figura 2), la viscosidad original de las tres formulaciones es inicialmente baja. Sin embargo, la viscosidad comienza a incrementarse drásticamente a medida que la concentración de MD 180 (azúcar) se aproxima al límite de la separación de fases. Este incremento de la viscosidad es una indicación de la formación de las micelas de tipo bastoncillo en la solución. La dilución adicional de las formulaciones conduce de nuevo a una viscosidad muy baja. El mismo comportamiento reológico se observó generalmente a lo largo del límite de separación de fases para todas las concentraciones de tensioactivo examinadas. Sin embargo, basándose en estas observaciones, puede presuponerse que con la adición de MD 180 y la disminución del contenido de agua en el sistema el agregado tensioactivo cambia la forma de esférica a bastoncillo; y que, debido a la alta eficiencia de la micela de tipo bastoncillo en términos de causar la disminución de la separación inducida de fases, la mezcla de tensioactivo/MD 180/agua se separa en dos fase como consecuencia.

TABLA 6

Composición de formulaciones a, b y c en la Figura 2

Formulación	LESS/CAPB	MD 180	Agua
a	5	60	35
b	10	60	30
c	15	50	35

* MD 180 es una maltodextrina que tiene un equivalente de dextrosa de aproximadamente 18, un grado de polimerización de 6,2 y un peso molecular medio de aproximadamente 1000.

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para proporcionar efecto de espesamiento por dilución en una composición con 3% o menos de sal, procedimiento que comprende diluir la composición con agua, comprendiendo la composición:

10 (1) de 5% a 75%, preferiblemente de 6% a 40% en peso de un tensioactivo seleccionado entre tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros/de ion bipolar, tensioactivos catiónicos y mezclas de los mismos;

(2) al menos 15%, más preferiblemente al menos 20% en peso de povidona o mezcla de moléculas de povidona, en las que el grado de polimerización (p.ej. el número de unidades de glucosa que se enlazan) es de 4 a 22 (esto corresponde a PM de aproximadamente 600 a aproximadamente 3600); y

15 (3) el resto de agua y componentes minoritarios, variando la relación de agua a composición para espesamiento por dilución de 25:75 a 75:25.

2. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1 en el que la composición comprende 2% o menos de sal.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig.1.

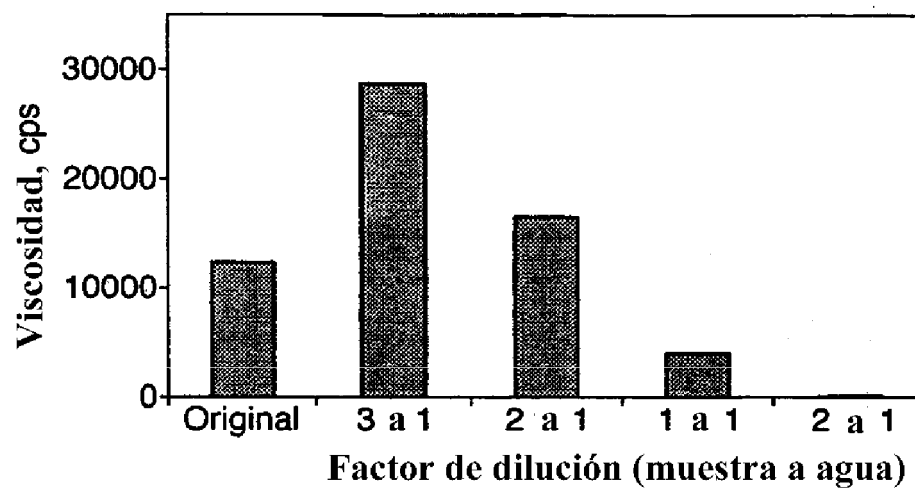


Fig.2.

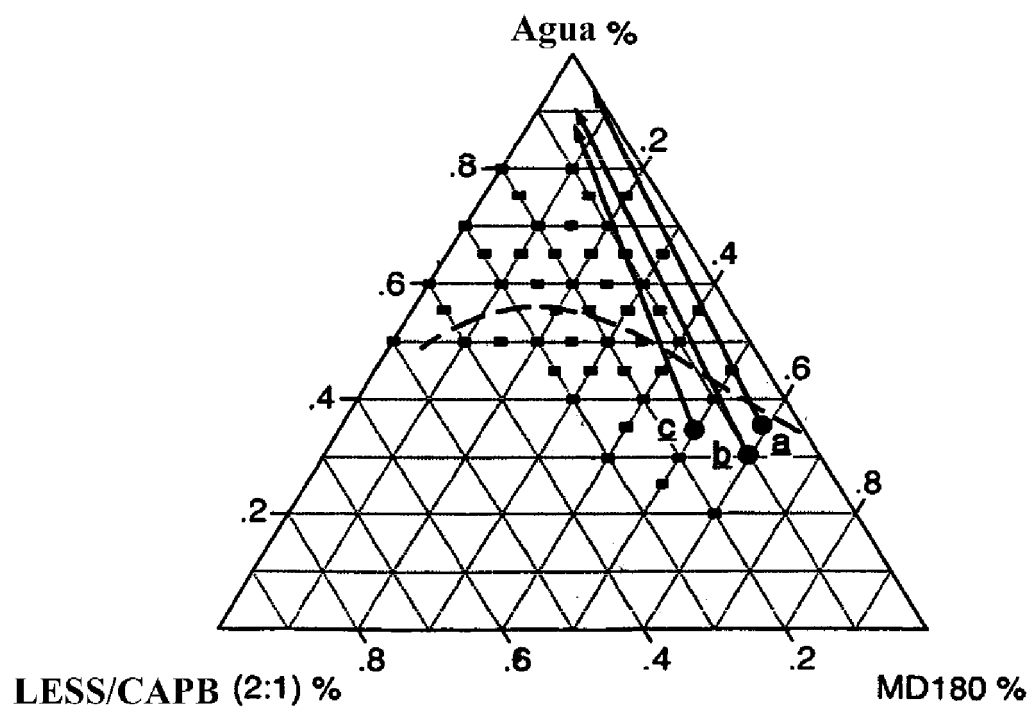


Fig.3(A).
Formulación a

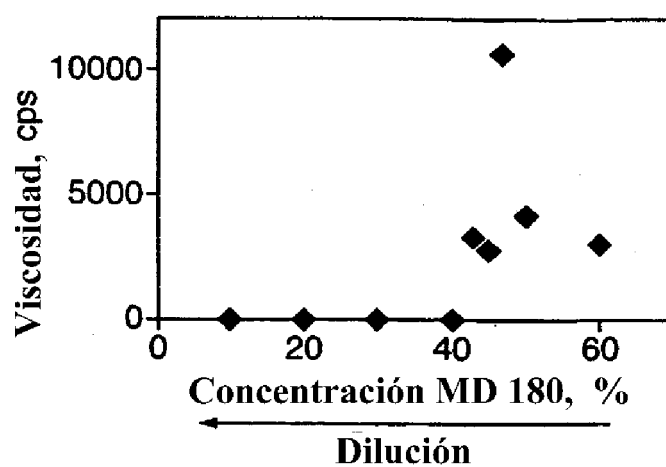


Fig.3(B).
Formulación b

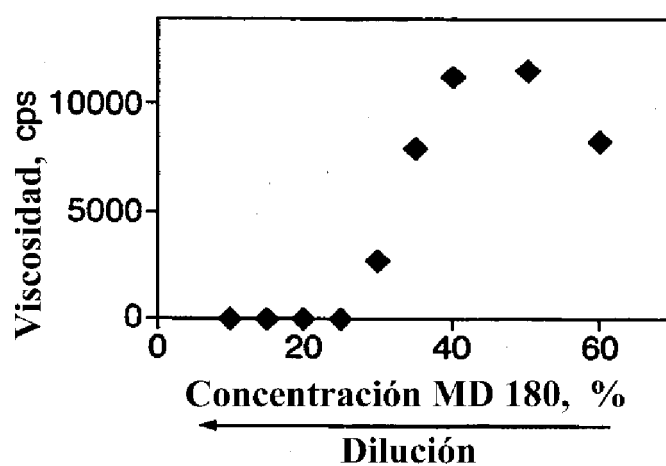


Fig.3(C).
Formulación c

