



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 764**

51 Int. Cl.:
C11D 17/00 (2006.01)
C11D 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04727947 .6**
86 Fecha de presentación : **16.04.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1613720**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.01.2006**

54 Título: **Composiciones limpiadoras de emulsión múltiple.**

30 Prioridad: **16.04.2003 GB 0308743**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Reckitt Benckiser (UK) Limited**
103-105 Bath Road
Slough, Berkshire SL1 3UH, GB

72 Inventor/es: **Lang, Angus y**
McKechnie, Malcolm Tom

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 305 764 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 limpiadoras de emulsión múltiple.

5 La presente invención se refiere a procedimientos de limpieza de superficies duras que usan composiciones limpiadoras de emulsión múltiple.

10 Las emulsiones múltiples son sistemas complejos y se puede pensar que son “emulsiones de emulsiones”. En otras palabras, dentro de una emulsión múltiple, los glóbulos de la fase dispersada contienen gotitas dispersadas incluso más pequeñas que ellas mismas.

Básicamente, existen dos tipos principales de emulsiones múltiples o dobles; emulsiones agua en aceite en agua (w/o/w) y aceite en agua en aceite (o/w/o).

15 Las emulsiones múltiples o dobles se describieron primero en *J. Phys. Chem* (1925) 29, 738 y posteriormente, se ha apreciado que las emulsiones múltiples tienen el potencial de ser útiles en muchas aplicaciones puesto que éstas pueden servir de forma eficaz como depósito de retención de ingredientes activos que se pueden liberar desde la fase interna a la fase externa por un mecanismo controlado o sostenido, véase *Colloids Surf. A.*, (1997) 23-24, 233. De forma alternativa, las sustancias activas pueden migrar desde la fase externa a la interna. En este último caso, el sistema proporciona un tipo de depósito absorbente que sería particularmente adecuado en ciertas aplicaciones, por ejemplo, en la destoxicación o en la eliminación de materiales tóxicos de, por ejemplo, aguas residuales.

20 El documento US-A-3917859 (Terada *et al*) y, por ejemplo, *J. Pharm. Sci.*, (1879) 67, 63 describe el uso de emulsiones múltiples en las áreas de alimentos, cosméticos, medicina y medicamentos. Además, las emulsiones múltiples se muestran muy prometedoras en áreas no farmacéuticas que requieren la liberación lenta y controlada de materiales, por ejemplo, la liberación de fertilizantes y pesticidas en usos agrícolas.

25 Las emulsiones múltiples del tipo (o/w/o) se encuentra que son útiles para proteger la piel de la sequedad debida a un efecto oclusivo de la fase oleosa continua. Por otro lado, las emulsiones (o/w/o) pueden prolongar la vida activa de, y/o estabilizar agentes lipófilos, encerrando los mismos en la fase oleosa más interna. Por otro lado, tales agentes lipófilos pueden permear fácilmente a través de la piel y son esenciales para mantener la piel saludable, véase *Journal of Surfactants and Detergents*, (1999) 2, 309.

30 Se ha encontrado ahora que las propiedades de emulsiones múltiples son particularmente adecuadas para la preparación de composiciones limpiadoras domésticas y no cosméticas, en las que con frecuencia es deseable que los ingredientes activos de la misma se mantengan separados, por ejemplo, cuando y hasta que se requiere la mezcla de los ingredientes activos, puesto que en emulsiones múltiples las gotas de la fase dispersada contienen ellas mismas gotitas más pequeñas que son miscibles con la fase externa continua. Así, en emulsiones múltiples del tipo (w/o/w), las fase acuosa interna y externa están separadas por una fase oleosa y, en emulsiones del tipo (o/w/o), la fase acuosa está rodeada por dos fases oleosas separadas. Dicha separación eficaz de los ingredientes activos mediante fases separadas no se consigue fácilmente en composiciones limpiadoras convencionales que no son del tipo emulsión múltiple, o incluso aquellas del tipo emulsión múltiple, en el documento EP 0782846 de describen emulsiones (o/w/o) y en los documentos EP 0717978, US 6022547, WO 0130308 y US 6253298 se describen emulsiones (w/o/w). estabilizadas por tecnología de tensioactivos convencional. En efecto, pueden estar disponibles con la misma composición limpiadora dos ingredientes mutuamente incompatibles y antagonicos, uno mantenido en la fase interna del sistema de emulsión múltiple, el otro en la fase externa. Como tal, el ingrediente de la fase interna estará protegido de forma eficaz del ingrediente de la fase externa. Por otro lado, a la vista del hecho de que los tensioactivos clásicos pueden poseer problemas de aceptación de los consumidores, por ejemplo, causando irritación o resecaando la piel del usuario, es deseable una composición que evite la necesidad de tensioactivos clásicos.

35 Así, conforme a un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de limpieza de una superficie dura seleccionada de cerámica, vidrio, piedra, plástico, mármol, metal y madera, o un material textil y/o tela, comprendiendo el procedimiento el uso de una composición limpiadora que comprende un sistema de emulsión múltiple del tipo aceite en agua en aceite (o/w/o) o del tipo agua en aceite en agua (w/o/w), en el que dicho sistema de emulsión comprende al menos dos ingredientes activos mutuamente incompatibles y antagonicos separados en el sistema de emulsión por una fase oleosa o una fase acuosa.

40 Con preferencia, el procedimiento emplea un sistema de emulsión que comprende dos a cuatro ingredientes activos, más preferiblemente dos o tres ingredientes activos, lo más preferible tres ingredientes activos.

45 Con preferencia, los al menos dos ingredientes activos previamente mantenidos separados en el sistema se ponen en contacto entre sí.

50 “Separado” significa mantenido en las fases acuosas externa e interna de una emulsión (w/o/w) o las fases oleosas interna e interna de una emulsión (o/w/o). Por ejemplo, si dos ingredientes activos se van a mantener separados, uno se mantiene en la fase externa, el otro en la fase interna. En una emulsión (w/o/w), los ingredientes activos se separarán por la fase oleosa; en una emulsión (o/w/o), los ingredientes activos se separarán por una fase acuosa. Sin embargo, si se van a mantener separados tres de los ingredientes activos, o más exactamente, uno se va a mantener separado de los

ES 2 305 764 T3

otros dos (que no necesitan estar separados), entonces el que se va a mantener separado se puede mantener en la fase interna, los otros dos en la fase externa o viceversa. Si están presentes cuatro ingredientes activos, dos pueden estar cada en cada una de las fases interna y externa, o el que se va a mantener separado de los otros dos se puede mantener separado en la fase interna, los otros en la fase externa, o viceversa.

“Aceite” o “fase oleosa” significa cualquier material que está o se puede mantener separado de una fase acuosa adyacente. Los autores pretenden incluir dentro del ámbito del término “aceite” o “fase oleosa” todos los materiales que se pueden diseñar como tales en el contexto de sistemas de emulsión. Ejemplos típicos incluyen aceites de silicona, aceites de parafina, triglicéridos, alcoholes grasos y aceites ésteres. Se prefieren especialmente los aceites de parafina.

De acuerdo con la presente invención dichos ingredientes activos son preferiblemente componentes que son complementarios a los componentes w/o que son los elementos fundamentales w/o de la emulsión múltiple.

El término “limpieza” tal como se usa en la presente memoria puede incluir: eliminación de depósitos de suciedad; desincrustación; prevención de formación de suciedad o incrustaciones; blanqueamiento; combatir microbios o sus residuos, incluyendo por una o más de acción antiséptica, desinfectante, bactericida y antialérgica, y limpieza preventiva (“mantener limpio”). Preferiblemente, “limpieza” incluye en la presente memoria la prevención, eliminación y/o enmascaramiento de manchas y/o marcas sobre superficies.

Las emulsiones múltiples se pueden considerar como sistemas que controlan el transporte de restos químicos, por ejemplo, ingredientes activos desde una fase externa a una interna, o viceversa. En efecto, la fase oleosa entre dos fases acuosas en una emulsión múltiple (w/o/w), o la fase acuosa entre dos fases oleosas en una emulsión múltiple (o/w/o), permite la incorporación de un alto nivel de sustancias normalmente incompatibles o mutuamente antagónicas dentro de las dos fases acuosas, o dos fases oleosas, respectivamente. Como tal, el uso de emulsiones múltiples como composiciones limpiadoras permitirá que dos sustancias posiblemente mutuamente incompatibles o antagónicas estén presentes en la misma composición limpiadora, una sustancia en la fase interna y la otra en la fase externa, y separadas por la fase oleosa o acuosa intermedia, dependiendo del sistema de emulsión múltiple particular elegido. Por otro lado, el uso de emulsiones múltiples permitirá la protección completa de la sustancia encapsulada en la fase interna de los efectos de la sustancia en la fase externa, y viceversa. Como tal, el uso de emulsiones múltiples permitirá que sustancias normalmente incompatibles o mutuamente antagónicas estén presentes en una formulación homogénea (es decir, un único envase) y por tanto elimina la necesidad de un envasado en dos cámaras y similares en tales circunstancias.

Preferiblemente la emulsión múltiple es del tipo (w/o/w).

Naturalmente los “al menos dos ingredientes activos” citados antes están separados durante un período de “vida útil de almacenamiento”. Así, el sistema de emulsión está estabilizado de forma eficaz. “Estabilizado de forma eficaz” significa que, a nivel macroscópico, no hay, o hay solo una mezcla nominal de las fases del sistema de emulsión múltiple, por ejemplo, mezcla visible, cuando se valora durante un tiempo conveniente, por ejemplo, después de mantenerse en reposo durante tres meses a 25°C.

Adecuadamente, el sistema de emulsión múltiple está estabilizado tal que los ingredientes activos en las dos fases acuosas (en el caso de una emulsión (w/o/w)) o las dos fases oleosas (en el caso de una emulsión (o/w/o)) se mantienen separados de forma eficaz y, preferiblemente, solo se ponen en contacto mutuo cuando se usa la composición limpiadora, por ejemplo, mediante algún iniciador externo o interno que hace que las dos fases acuosas o las dos fases oleosas, respectivamente, se mezclen.

Así, preferiblemente, el sistema de emulsión múltiple está estabilizado en hasta el grado de que los ingredientes activos están separados durante la vida útil de almacenamiento de la composición limpiadora, más preferiblemente durante más tiempo de la vida útil de almacenamiento y, al menos hasta que se activa el iniciador.

Más preferiblemente, el sistema de emulsión múltiple se estabiliza por un resto en forma de partículas, adecuadamente un resto en forma de partículas que puede presentar más de un grado de hidrofobicidad. Un ejemplo de restos en forma de partículas para uso en los sistemas de emulsión múltiple de la presente invención es un sólido en forma de partículas finamente divididas, tal como sílice de pirólisis o funcionalizada. Otros ejemplos que son adecuados incluyen ceras superfina, como ceras de parafina, estabilizadores orgánicos o, de hecho, cualquier nanopartícula capaz de estabilizar suficientemente el sistema de emulsión múltiple. No obstante, se prefiere la sílice funcionalizada.

El término “sílice de pirólisis” se usa en la presente memoria para representar sílice totalmente sililada. “Sílice funcionalizada” significa sílice en la que una cierta proporción de los restos silanol de la sílice de pirólisis han sido reemplazados por otros grupos funcionales químicos. Un ejemplo particular es la sustitución de restos -OH por restos -OSi(Me)₂Cl.

El uso de partículas sólidas finamente divididas en la estabilización de emulsiones simples, es decir, emulsiones que tienen solo dos fases, se conoce desde hace bastante tiempo. Se ha descrito con anterioridad que las partículas de sílice funcionalizadas de 20 nm de diámetro se pueden usar como estabilizadores de emulsión para medios oleosos y acuosos, véase, por ejemplo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (1999) 1, 3007. Por otro lado, se ha encontrado que se pueden usar otras partículas sólidas pequeñas en lugar de los tradicionales tensioactivos como estabilizadores de emulsiones simples (o/w) y (w/o) tales como partículas de arcilla, véase *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2000) 2, 5640, y partículas de

ES 2 305 764 T3

látex de poliestireno esféricas monodispersas, véase *Langmuir*, (2001) 17, 4540. Se ha descubierto ahora que usando materiales en forma de partículas como estabilizadores en los sistemas de emulsión múltiple, existe un límite mucho más diferenciado formado entre las fases oleosa y acuosa de sistemas de emulsión múltiple (w/o/w) y (o/w/o), en los sistemas de emulsión simple o incluso en sistemas de emulsión múltiple estabilizados con tensioactivos en lugar de con materiales en forma de partículas, véase *Proc. 3rd World Congress on Emulsions, Binks et al.*, (2002). De hecho, el uso de materiales en forma de partículas de este modo muestra notables beneficios en la separación de fases al compararlo con el procedimiento convencional que usa tensioactivos como separadores de fase.

Sin pretender quedar limitado por ninguna teoría, se cree que los materiales en partículas mejoran la estabilidad de los sistemas de emulsión múltiple debido a que la energía de estabilización en la interfase o/w es mucho menor que con el sistema de tensioactivos correspondiente. Por ejemplo, mientras que un sistema de emulsión múltiple comparable que usa tensioactivos mixtos como estabilizantes, por ejemplo, emulsionantes lipófilos e hidrófilos no iónicos, coalescería fácilmente si se agita, el uso de partículas de materiales en forma de partículas, tal como partículas de sílice funcionalizadas, mejorará la estabilidad de la separación de ingredientes activos y/o antagonicos en la emulsión múltiple formando y manteniendo límites más diferenciados en el sistema de emulsión múltiple. Por otro lado, si un sistema de emulsión múltiple estabilizado con tensioactivos va a ser eficaz no debe permitir que el contenido de las fases acuosa y oleosa separadas se “filtre” a través del límite oleoso u acuoso, respectivamente, conduciendo a una rotura prematura y al fallo de la emulsión. De hecho, se encuentra que el uso de sílice funcionalizada como estabilizador de la emulsión múltiple conducirá a la formación de emulsiones estables, con poca o nula coalescencia de las fases tras agitarlas. Además, se ha encontrado ahora que usando dos tipos de partículas de sílice, preferiblemente ambas con un diámetro menor que 50 nm, por ejemplo, partículas de sílice con niveles diferentes de carácter hidrófilo/hidrófobo, es posible preparar sistemas de emulsión múltiple (w/o/w) y (o/w/o) estables.

Además, el uso de sistemas de emulsión múltiple estabilizada con materiales en forma de partículas como composiciones limpiadoras posibilitará que se puedan usar composiciones que no contienen tensioactivos. Evitando el uso de tensioactivos, las composiciones limpiadoras descritas en la presente memoria presentarán una relación beneficios/cumplimiento por el consumidor mejorada puesto que se evitarán o al menos se aliviarán los efectos irritantes y reseccantes de los tensioactivos.

Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que la “humectabilidad” del resto en forma de partículas determinará el tipo y estabilidad de la emulsión así formada. Por otro lado, la “humectabilidad” del resto se determina por el carácter hidrófobo del resto en forma de partículas. Por tanto, usando dos restos de diferentes niveles de carácter hidrófobo es posible formar sistemas de emulsión múltiple estables.

De forma adecuada, los restos en forma de partículas tendrán un diámetro medio menor que 50 nm, preferiblemente un diámetro medio menor que 30 nm, por ejemplo aproximadamente 20 nm de diámetro medio (en cada caso medido por el procedimiento de ensayo normalizado, DIN4188). Con preferencia, el resto en forma de partículas en cada caso será sílice, más preferiblemente sílice funcionalizada o de pirólisis.

Adecuadamente, cuando está presente más de un resto en forma de partículas, cada resto en forma de partículas diferirá del otro en términos de su carácter hidrófobo. Preferiblemente, habrá dos restos en forma de partículas presentes, uno hidrófobo y otro hidrófilo. Más preferiblemente, los dos restos en forma de partículas serán dos formas diferentes de sílice funcionalizada o de pirólisis, cada una con un nivel diferente de carácter hidrófobo, y dependiente de la naturaleza de la funcionalización.

Las partículas del tipo hidrófilo serán preferidas para estabilizar emulsiones (o/w), mientras que las partículas del tipo hidrófobo serán preferidas para estabilizar emulsiones (w/o). Sin pretender estar limitado por la teoría, se cree que la variación del carácter hidrófobo de las partículas conduce a un cambio en el ángulo de contacto de las partículas con la interfase aceite a agua, lo que tiene consecuencias sobre la curvatura preferida de esta interfase. La sílice de pirólisis (es decir, SiO₂ derivatizada 100% con grupos silanol (SiOH)) es hidrófila. Por otro lado, hacer reaccionar sílice de pirólisis con diclorodimetilsilano dará como resultado que algunos de los grupos silanol sobre la superficie de la sílice sean reemplazados por grupos Cl(Me)₂SiO-, con un aumento correspondiente en el carácter hidrófobo de la sílice funcionalizada así formada. Esto se muestra en la Figura 1 de los dibujos adjuntos.

De hecho, el porcentaje de grupos silanol (SiOH) residuales que quedan en la superficie de la sílice se puede usar como una medida cuantitativa del carácter hidrófobo de las partículas.

Adecuadamente, el resto en forma de partículas más hidrófobo será sílice funcionalizada en la que el porcentaje de grupos silanol/grupos en total es 65% o inferior, preferiblemente 60% o inferior, más preferiblemente 55% o inferior, por ejemplo 50 a 51%.

Adecuadamente, el resto en forma de partículas más hidrófilo será sílice funcionalizada en la que el porcentaje de grupos silanol/grupos en total es mayor que 65%, preferiblemente 70% o mayor, más preferiblemente 76% o mayor, por ejemplo 76 a 80%.

Adecuadamente, las emulsiones múltiples de los tipos (w/o/w) y (o/w/o), que contienen material en forma de partículas se preparan como sigue. Primero se prepara una emulsión simple (w/o) o (o/w). Por ejemplo, añadir una pequeña cantidad de agua pura a una cantidad mayor de aceite que contiene una cantidad de un material en forma de

ES 2 305 764 T3

partículas hidrófobo producirá una emulsión simple (w/o). Por otro lado, añadir una pequeña cantidad de aceite a una cantidad mayor de agua pura que contiene una cantidad de un material en forma de partículas hidrófilo producirá una emulsión simple (o/w).

5 La emulsión simple (w/o) producida como se ha descrito antes se homogeneiza y luego se vuelve a emulsionar en una cantidad de fase acuosa que contiene una cantidad de un material en forma de partículas hidrófilo, donde la cantidad de fase acuosa en esta etapa es muy similar a la cantidad de aceite usado en la preparación de la emulsión simple (w/o), formando así un sistema de emulsión múltiple (w/o/w).

10 Como alternativa, la emulsión simple (o/w) producida como se ha descrito antes se homogeneiza y luego se vuelve a emulsionar en otra fase oleosa en una cantidad muy similar a la cantidad de agua usada en la preparación de la emulsión (o/w). La otra fase oleosa contiene una cantidad de un material en forma de partículas hidrófobo. Así, se formará un sistema de emulsión múltiple (o/w/o).

15 Sistemas de emulsión múltiple usados en el procedimiento de la presente invención se pueden estabilizar por tensioactivos, como se describe, por ejemplo en *Surfactant Science and Technology*, 2nd edition, Drew Meyers, 1992, VCH Publishers Inc. Los requerimientos de tensioactivos son tales que se deben emplear dos sistemas estabilizadores: uno para cada interfase aceite-agua. Como se ha indicado antes, éstos no deberán interferir entre sí.

20 Un procedimiento general para la preparación de una emulsión múltiple w/o/w puede requerir la formación de una emulsión primaria de agua en aceite usando un tensioactivo adecuado para la estabilización de dichos sistema w/o. Por lo general, esto requerirá el uso de un tensioactivo soluble en aceite con un HLB (Equilibrio Hidrófilo-Lipófilo) bajo (preferiblemente 2-8). La emulsión primaria se emulsionará entonces en una segunda solución acuosa que contiene un segundo sistema tensioactivo soluble en agua (HLB preferiblemente 6-16), apropiado para la estabilización de la
25 emulsión o/w secundaria.

Un procedimiento general para la preparación de una emulsión múltiple o/w/o puede requerir la formación de una emulsión primaria de aceite en agua usando un tensioactivo adecuado para la estabilización de tales sistemas o/w. Por lo general, esto requerirá el uso de un tensioactivo soluble en agua con un HLB alto (preferiblemente 6-16). La
30 emulsión primaria se emulsionará entonces en una segunda fase oleosa que contiene un segundo sistema tensioactivo soluble en aceite (HLB preferiblemente 2-8) apropiado para la estabilización de la emulsión w/o secundaria.

En una emulsión w/o/w la fase w acuosa externa puede ser una fase gel. Se puede emplear un agente gelificante, por ejemplo una goma natural como goma de algarrobilla o carragenano, o un agente gelificante sintético como una
35 sal de un poli(ácido acrílico) o un compuesto de la celulosa.

Aunque las emulsiones múltiples usadas estabilizadas solo con tensioactivos se pueden preparar conforme a la presente invención, se prefieren especialmente en la práctica de esta invención las emulsiones múltiples estabilizadas al menos en parte (y preferiblemente en su totalidad) por restos en forma de partículas.
40

Sistemas de emulsión múltiple estables permiten la separación eficaz de dos o más ingredientes activos mutuamente incompatibles o antagonicos en una formulación homogénea. Así, en las emulsiones preferidas (w/o/w) de la presente invención, sería posible separar dos ingredientes activos solubles en agua mutuamente incompatibles dentro de una formulación homogénea. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 2 de los dibujos adjuntos, en los que la región
45 (1) es la región interna de agua que contiene un primer ingrediente activo, la región (2) es la fase oleosa y la región (3) es la región externa de agua que contiene un segundo ingrediente activo.

Adecuadamente, la relación de agua contenida en el primer ingrediente activo a la fase oleosa a agua que contiene un segundo ingrediente activo, es decir, la relación del volumen de la región (1) al volumen de la región (2) al volumen
50 de la región (3), varía de 1: 2: 10 a 1: 6: 30, preferiblemente de 1: 3: 15 a 1: 5: 25, por ejemplo aproximadamente 1: 4: 20. Estas relaciones se dan en una base en volumen. Son adecuadas relaciones similares para emulsiones múltiples (o/w/o), siendo en este caso la relación de aceite que contiene un primer ingrediente activo a la fase acuosa al aceite que contiene un segundo ingrediente activo, de nuevo en una base en volumen.

55 Adecuadamente, los sistemas de emulsión múltiple del tipo (w/o/w) consisten en gotitas w/o internas de 0,1-5 μm de diámetro, preferiblemente 0,3-4 μm de diámetro, lo más preferiblemente 0,5-2 μm de diámetro, y gotitas o/w externas de 5-100 μm de diámetro, preferiblemente 7-80 μm de diámetro, lo más preferiblemente 10-60 μm de diámetro. Los tamaños preferidos también son aplicables a sistemas de emulsión múltiple del tipo (o/w/o), para las gotitas internas o/w y externas w/o, respectivamente.
60

Preferiblemente, los ingredientes activos que están separados en el sistema de emulsión múltiple se ponen en contacto entre si cuando la composición limpiadora está en uso, llevándose a cabo dicho contacto convenientemente por alguna forma de iniciador externo o interno, en lugar de por escape/filtración o dilución causada por una estabilización no eficaz del sistema de emulsión múltiple.
65

Por ejemplo, los ingredientes activos se podrían poner en contacto aplicando fuerzas de cizallamiento a la emulsión. En el caso de composiciones limpiadoras, se podría idear que dichas fuerzas de cizallamiento se podrían aplicar bien como resultado de la aplicación de la composición limpiadora a la superficie a limpiar, es decir, las fuerzas de

ES 2 305 764 T3

cizallamiento implicadas en el proceso de aplicación que supone pulverizar, aplicar mediante un chorro y similares, o las fuerzas de cizallamiento encontradas cuando se ha aplicado la composición y luego se frota con un trapo sobre la superficie por el usuario. Como alternativa, pero igualmente aplicable, los ingredientes activos podrían ponerse en contacto por la aplicación de presión. Lo más probable es que la presión se aplique por el usuario de la composición limpiadora en el uso de la misma, por ejemplo, embadurnando, limpiando con un trapo, frotando y similares la composición después de la aplicación y este proceso también puede conllevar las fuerzas de cizallamiento descritas anteriormente.

Otras alternativas para poner en contacto los ingredientes activos incluyen ajustar la temperatura de la composición, evaporación de la fase separadora, antiemulsificación usando agentes antiemulsionantes adecuados que actúan rompiendo la estabilidad de la interfase. (véase, *Modern Aspects of Emulsion Science*, ed. Binks B. P., Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85404-439-6, (1998), que describe en general la estabilidad de, y cómo desestabilizar, emulsiones, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria como referencia) y dilución de la emulsión múltiple en condiciones hipoosmóticas.

En el caso de la última de estas posibilidades, es decir, dilución en condiciones hipoosmóticas, la concentración de las especies disueltas que forman los ingredientes activos es tal que se estabiliza un gradiente de concentración entre la especie, conduciendo a un flujo neto de agua desde la fase externa a la fase interna. Así, en el caso preferido de un sistema de emulsión múltiple (w/o/w) existirá un flujo de agua desde la fase acuosa externa a la fase acuosa interna a través de la fase oleosa separadora. Este flujo conducirá a un aumento en el tamaño de las gotitas dentro de la fase acuosa interna. Las gotitas de la fase oleosa también se hincharán como resultado directo del aumento en el tamaño de la fase acuosa interna. Cuando las gotitas de la fase oleosa alcancen un tamaño crítico las gotitas oleosas estallarán cuando la membrana de aceite se rompa, liberando de este modo en la fase acuosa externa el ingrediente activo previamente encapsulado en la fase acuosa interna.

El mecanismo de transporte en condiciones hipoosmóticas para una emulsión múltiple (w/o/w) se muestra de forma esquemática en la Figura 3 de los dibujos adjuntos.

Todavía otras posibilidades adicionales para poner en contacto los ingredientes activos entre si incluyen la rotura del sistema de emulsión múltiple por fotodegradación, degradación activada por temperatura (bien disminuyendo o, preferiblemente, aumentando la temperatura hasta un cierto nivel en el que tiene lugar la degradación del sistema de emulsión) y la adición de otra especie, por ejemplo, mediante un trapo o bayeta, que causa degradación del sistema de emulsión. En el último caso, la especie es adecuadamente una especie química, preferiblemente un electrolito (por ejemplo, solución salina) o un catalizador para el proceso de degradación.

No obstante, aunque es posible que los ingredientes activos en el sistema de emulsión múltiple se pongan en contacto entre sí mediante un iniciador y así se usen como una composición limpiadora después de la activación del iniciador, también es posible que cada uno, ambos o todos los ingredientes activos puedan funcionar como auxiliares de limpieza mientras que la integridad de la emulsión múltiple está intacta, es decir, antes de la activación del iniciador. Así, en su sentido más amplio, la presente invención se refiere sencillamente a un sistema de emulsión múltiple estabilizado en el que los ingredientes activos de la composición limpiadora pueden mantenerse en fases separadas. Cada uno de estos ingredientes puede funcionar como un agente limpiador antes de la activación del iniciador cuando la emulsión múltiple permanece intacta y/o puede funcionar después de la activación del iniciador, después de haber colapsado la emulsión. En el último caso, los ingredientes activos se pondrán en contacto y por tanto los ingredientes pueden actuar uno independientemente del otro, siendo sencillamente el objeto de la emulsión múltiple mantener los ingredientes separados hasta que se desee, o pueden actuar de forma sinérgica, o pueden reaccionar para formar ingredientes activos diferentes o mejorados para usar en composiciones limpiadoras. Así, la descomposición o ruptura del sistema de emulsión múltiple puede tener el efecto simplemente de poner en contacto dos ingredientes activos, formar un nuevo ingrediente activo, mejorar la capacidad/rendimiento del(de los) ingrediente(s) activo(s) original(es), liberar un agente limpiador preformado en una fase al contacto con el ingrediente activo de otra fase y/o formar un agente limpiador *in situ* a partir de precursores mantenidos originalmente en fases separadas.

“Ingrediente activo” se refiere a restos mantenidos en las emulsiones múltiples que pueden tener efecto, preferiblemente un efecto positivo, sobre el rendimiento del sistema de emulsión múltiple como composición limpiadora, preferiblemente mejorando la eficacia, y/o velocidad de acción de la composición limpiadora, y/o facilidad de uso, preferiblemente pero no necesariamente únicamente, tal como y cuando la emulsión múltiple se rompe y los ingredientes activos se ponen en contacto entre si. De forma alternativa, al menos uno de los ingredientes activos puede proporcionar sencillamente una indicación de que la emulsión múltiple ha colapsado y se han mezclado las fases inicialmente separadas, sin que esto mismo tenga un efecto directo sobre la acción limpiadora de la composición. Como alternativa o además de, los ingredientes activos pueden proporcionar cada uno un efecto limpiador positivo por si solos, proporcionando así una composición limpiadora de doble funcionalidad y, además, puede producirse cualquier efecto limpiador bien antes de la activación del iniciador, cuando la emulsión múltiple permanece intacta, o después de la activación del iniciador, después de colapsar la emulsión. Por tanto, es posible que incluso después de que se rompa la emulsión múltiple, los ingredientes activos se mezclen pero cada uno puede tener todavía el efecto limpiador esperado como si el ingrediente activo fuera el único presente. En efecto, el sistema de emulsión múltiple mantiene sencillamente separados los ingredientes activos posiblemente reactivos y/o mutuamente antagónicos. Como tal, el sistema de emulsión múltiple puede por tanto proporcionar una acción limpiadora secuencial en la que, después de

ES 2 305 764 T3

que se rompe la emulsión múltiple, primero actúa un ingrediente activo y luego actúa el otro después del primero, en lugar de simultáneamente.

5 También se incluyen dentro del término “ingredientes activos” restos que preferiblemente se mantienen separados tal como y hasta que el iniciador externo o interno hace que los restos entren en contacto. Por tanto, el término “ingredientes activos” puede también incluir restos que por lo general se considerarían antagónicos uno hacia el otro y que, en contacto normal directo, reaccionarían de una forma perjudicial para al menos uno de los ingredientes activos antes de que se requiera dicha reacción. Por ello, si tales ingredientes activos antagónicos no se mantuvieran separados como en el sistema de emulsión múltiple, la vida útil de almacenamiento de la composición limpiadora se determinaría sencillamente por la velocidad a la que reaccionan los ingredientes antagónicos, en lugar de por la estabilidad del sistema de emulsión múltiple que mantiene los ingredientes separados.

15 La presente invención usa composiciones limpiadoras que comprenden un sistema de emulsión múltiple que comprende al menos dos ingredientes activos separados de forma eficaz mediante el uso de estabilizante(s), en especial estabilizante(s) en forma de partículas, que estabiliza(n) el sistema hasta el grado de mantener de forma eficaz las fases separadas. Los siguientes son ejemplos más particulares de ingredientes activos adecuados que pueden encapsularse por las fases interna y externa del sistema de emulsión y que, de este modo, están separados en el sistema de emulsión. Además de los ingredientes activos citados antes, adecuadamente, cualquiera o preferiblemente ambos ingredientes activos podrían comprender una molécula colorante o tinte. Por tanto, cuando están en uso, es decir, cuando las fases se han mezclado después de activar por el iniciador externo o interno, las moléculas de colorante que forman los ingredientes activos se mezclarán y el cambio de color resultante de la composición limpiadora indicará que se han mezclado las dos fases. El cambio de color podría por tanto usarse como un indicador de que las regiones que contienen los ingredientes activos se han mezclado y así, serían estas regiones que también contienen moléculas las que, cuando en contacto directo, causarían o potenciarían las propiedades limpiadoras de la composición de limpieza, el cambio de color indicaría que las propiedades limpiadoras han comenzado o han sido modificadas. Adecuadamente, las fases de la emulsión múltiple podrían comprender además ingredientes activos que funcionen como auxiliares o agentes de limpieza incluso antes de que colapse la emulsión.

30 De forma alternativa, se podría conseguir el mismo efecto si la composición contuviera, además de los ingredientes activos, un blanqueante, y en otra fase una molécula colorante o tinte. De nuevo, se podría usar el cambio de color resultante cuando el colorante y el blanqueante entren en contacto como un signo visual de que las regiones originalmente separadas están ahora en contacto tal que están haciendo efecto las propiedades de limpieza o potenciadoras de la limpieza. En esencia, la mezcla del colorante y el blanqueante proporcionará al usuario de la composición una pista sensorial de que se ha roto la emulsión múltiple.

35 En cualquiera de las realizaciones que utilizan una molécula colorante o tinte, dicha molécula colorante o tinte se selecciona preferiblemente del grupo que comprende añil, rojo, tartrazina o FD&C azul nº 1. En general, las moléculas colorantes o tintes se describen en Sigma Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators de Floyd J Green, ISBN 0941-633-225, (1990), cuyo contenido se incorpora en la presente memoria como referencia.

40 En otra realización específica de la invención, un ingrediente activo es un agente oxidante, el otro un agente reductor. Uno o ambos agentes podrían actuar como agentes limpiadores por sí mismos, es decir, actuar antes de que colapse la emulsión. No obstante, en esta realización particular, la mezcla de las fases acuosas (para una emulsión múltiple (w/o/w)) o las fases oleosas (para una emulsión múltiple (o/w/o)), después de la activación, dará como resultado una reacción redox con la consiguiente generación de calor. La producción de calor de este modo es particularmente ventajosa en composiciones limpiadoras puesto que el calor tenderá a acelerar el proceso de limpieza, proporcionando de este modo un producto limpiador con una acción más rápida, más fácil de usar y más útil, con un comportamiento limpiador mejorado que aquellos sin la tecnología de redox/emulsión múltiple descrita en la presente memoria.

50 Por lo general, a mayor calor producido por la reacción redox, mayor es el aumento de temperatura del sistema de emulsión múltiple y, por ello, mayor es el aumento posible en la velocidad del proceso de limpieza usando la composición. No obstante, aunque la generación de calor *in situ* es una proposición muy atractiva para las fórmulas y composiciones de limpieza para usar sobre superficies duras y sobre tejidos, existe claramente un límite superior de temperatura, por encima del cual el usuario de la composición podría situarse en riesgo de lesiones/quemaduras. Por tanto, preferiblemente, la temperatura de las composiciones limpiadoras de esta realización en uso será superior a la temperatura ambiente pero inferior a una temperatura que posiblemente causara lesiones/quemadura al usuario de la composición, preferiblemente de 30°C a 50°C, más preferiblemente de 35°C a 45°C, por ejemplo, aproximadamente 40°C.

60 Ejemplos de agentes oxidantes adecuados para usar en esta realización particular incluyen clorito sódico y perborato sódico. Ejemplos de agentes reductores adecuados para usar en esta realización particular incluyen yoduro potásico, sulfito sódico y sulfato amónico ferroso. Con preferencia, el agente (o agentes) oxidante(s) se disuelve(n) o dispersa(n) junto con un componente (o componentes) alcalino y el agente (o agentes) reductor(es) se disuelve(n) o dispersa(n) junto con un componente (o componentes) ácido dentro del sistema de emulsión múltiple o viceversa.

65 En la realización específica en la que un ingrediente activo es un agente oxidante, el otro un agente reductor, la mezcla de las fases inicialmente separadas puede conducir al inicio de una reacción química oscilante. Durante tales reacciones, el pH del medio de reacción oscilará entre condiciones ácidas y alcalinas. Por ejemplo, los dos ingredientes

ES 2 305 764 T3

activos que indicarán la reacción química oscilante se mantienen cada uno en las dos fases acuosas separadas (en el caso de una emulsión múltiple (w/o/w)), o las dos fases oleosas separadas (en el caso de una emulsión múltiple (o/w/o)). En esta realización, la acción limpiadora puede estar basada en la oscilación de pH del sistema de la reacción química oscilante.

En composiciones limpiadoras, las condiciones ácidas ayudan a romper los restos con base alcalina, por ejemplo cal y similares, mientras que las condiciones alcalinas ayudarán a romper los restos con base ácida, por ejemplo, en la descomposición de depósitos grasos y proteínicos y similares. Por ello, el inicio de la reacción química reloj será particularmente ventajoso que ambos tipos de restos (ácidos y alcalinos) pueden ser atacados secuencialmente por la misma composición. Lo más preferiblemente, los ingredientes activos pueden ser tales que el pH de la composición permanece ácido al finalizar la reacción química reloj. En este caso, la composición continuará ayudando a descomponer los restos con base alcalina, tales como cal, cuando y hasta que se elimine la composición.

Sistemas adecuados para esta realización de la presente invención pueden incluir los descritos en las siguientes referencias:

Design of pH-Regulated Oscillators, G. **Rabai et al.**, *Acc. Chem. Res.* 1990, *23*, 258-263.

A General Model for pH Oscillators, Y. **Luo et al.**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, *113*, 1518-1522.

Temperature compensation in the oscillatory hydrogen peroxide-thiosulfate-sulfite flow system, G. **Rabai et al.**, *Chem. Commun.*, 1999, 1965-1966.

Kinetic Role of CO₂ in the Oscillatory H₂O₂- HSO₃⁻ - HCO₃⁻ Flow System - G. **Rabai et al.**, *J. Phys. Chem.* A1999, *103*, 7224-7229.

Chaotic pH oscillations in hydrogen peroxide-thiosulfate-sulfite flow system, G. **Rabai et al.**, *J. Phys. Chem.* A1999, *103*, 7268-7273.

Solicitud de Patente Internacional nº PCT/GB01/03136 (Reckitt Benckiser (UK) Limited).

Así, preferiblemente, la emulsión múltiple contiene componentes que funcionan como un reloj de pH. La especie autocatalítica para la reacción es H⁺ (o, más atípicamente, OH⁻) y la oscilación puede producirse cuando se oxida una solución de un ácido débil proporcionando un ácido fuerte, de modo que H⁺ aumenta con la extensión de la reacción.

La composición química de un reloj de pH requerirá una especie oxidante y una reductora. De forma típica, el reductor será la sal de un ácido débil y el oxidante correspondiente será un ácido fuerte.

Se pueden usar muchas especies diferentes como parejas en estos sistemas redox. A la hora de buscar la especie apropiada, una pauta útil para la estequiometría de reacción general es que el agente reductor libere más protones por electrón que consume el agente oxidante.

En la bibliografía existente, se pueden identificar las siguientes especies y se pueden usar en composiciones limpiadoras:

Oxidante posible:

I Peroxo-compuestos (por ejemplo BrO₃⁻, IO₃⁻, ClO₃⁻, ClO₂⁻, S₂O₈²⁻, ClO₂, H₂O₂)

II Compuestos metálicos oxidantes estables en soluciones alcalinas (por ejemplo [Fe(CN)₆]³⁻).

Reductor posible:

I Todos los oxianiones de azufre que contienen enlaces S-S (por ejemplo S₂O₃²⁻, S₄O₆²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₆²⁻).

II Agentes reductores que son significativamente más básicos que sus parejas oxidadas (por ejemplo SO₃²⁻, N₂H₅⁺).

ES 2 305 764 T3

Se puede construir una matriz de combinaciones a partir de algunas de estas especies:

5	Reductor ----- Oxidante	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_4^{2-}$	SO_3^{2-}	$S_2O_6^{2-}$	$N_2H_5^+$
	BrO_3^-	Si	Si	Si	Rxn rápida	Si	Si
10	IO_3^-	Sin rxn	Sin rxn	Si	Si	Si	Si
	ClO_3^-	Sin rxn	Si	Sin rxn	Sin rxn	Parcial	Sin rxn
15	ClO_2^-	Si	Si	Rxn rápida	Rxn rápida	Si	Rxn rápida
	$S_2O_8^{2-}$	Parcial	Parcial	Parcial	Parcial	Parcial	Parcial

donde "Si" indica evidencia establecida de comportamiento de reacción reloj, "Sin rxn" indica que no se observa reacción en las condiciones investigadas hasta la fecha y "Parcial" indica observación de evidencia de autocatálisis pero que todavía no se ha desarrollado un estudio de reacción reloj.

Las reacciones reloj estudiadas más ampliamente y explotadas son las tipificadas por la reacción reloj de Landolt. Este es el sistema yodato-reductor, en el que el reductor es típicamente HSO_3^- o H_3AsO_3 . La reacción es autocatalítica en I^- (dependiendo de la segunda potencia de la concentración de ion yoduro) y es un sistema de reacción reloj incluso en solución tamponada. En solución no tamponada, la reacción es también autocatalítica en H^+ .

Aparte de estas combinaciones citadas antes, existen informes de reacciones reloj con cambios de pH asociados que implican los siguientes reaccionantes: ion permanganato como oxidante siendo el reductor sulfito, nitrito, selenito, arsenito, tiosulfato + yoduro + H_2O_2 .

La adición de un segundo reductor a un sistema de Landolt ("sistema de Landolt mixto") produce un sistema de reacción reloj en el que el pH oscila de alto a bajo al finalizar un período de inducción y luego vuelve a un pH alto en un período mayor de tiempo.

Un ejemplo de sistema de reacción reloj que parte de pH bajo y cambia a un pH alto al finalizar el período de inducción implica la reacción de H_2O_2 por diversos complejos multidentados de iones Fe (II) o Co (II).

En otras realizaciones de la presente invención, las enzimas pueden ser uno de los ingredientes activos en los sistemas de emulsión múltiple. En dichas realizaciones, el otro ingrediente activo podría ser, por ejemplo un catalizador. En este caso, el mecanismo iniciador conducirá a una mezcla de fases que contienen enzima y fases que contienen catalizador, permitiendo así que la composición limpiadora presente una eficacia de enzima mejorada. Es bien conocido en la técnica de las composiciones limpiadoras que las enzimas desempeñan una función importante en los procesos de limpieza tanto de superficies duras como de telas. Por ello, la enzima podría funcionar hasta un nivel de eficacia de limpieza antes de la activación del iniciador y luego, después de la activación y después de la mezcla con el catalizador, podría funcionar a un nivel de eficacia de limpieza diferente, preferiblemente mejorado.

Como alternativa, un ingrediente activo podría ser una enzima y el otro ingrediente activo podría ser un agente que termina la acción de la enzima, por ejemplo degradando la misma o cambiando su acción (por cambio de pH, por ejemplo).

De forma alternativa, un ingrediente activo podría ser una enzima, mientras que el otro ingrediente activo podría ser un blanqueante, en cuyo caso el efecto de una mezcla de las fases causará una mezcla de la enzima y blanqueante, conduciendo a una composición limpiadora de doble funcionalidad. De forma alternativa, pero igualmente aplicable, la composición limpiadora podría funcionar con una acción secuencial, actuando inicialmente por acción enzimática y luego por acción blanqueante. Esta combinación particular de ingredientes activos es muy eficaz como composición limpiadora pero en ausencia de la presente tecnología de sistema de emulsión múltiple estabilizada, la enzima y el blanqueante tenderían a reaccionar en la formulación y por tanto no sería estable durante el almacenamiento y la vida útil de almacenamiento del producto se vería afectada de forma adversa.

Otra realización similar tiene una enzima como un ingrediente activo y un resto peróxido como el otro ingrediente activo. En circunstancias normales, las enzimas no sobrevivirán en condiciones de peróxidos y por tanto esta realización permitirá la producción y almacenamiento de composiciones limpiadoras estables que comprenden estos dos ingredientes activos.

Como alternativa, un ingrediente activo es un blanqueante, el otro un activador de blanqueo. Por ello, cuando se activa el mecanismo iniciador, los ingredientes activos se mezclarán, se activará el blanqueante y la composición

ES 2 305 764 T3

limpiadora comenzará a funcionar o funcionará con una eficacia mejorada debido a la presencia del blanqueante activado. Una eficacia blanqueante mejorada, en particular a bajas temperaturas, es especialmente útil para productos del cuidado de la colada o para el blanqueo de superficies duras. Composiciones limpiadoras en las que el blanqueante y el activador de blanqueo se mantienen separados hasta la activación del iniciador serán estables durante un período mayor que formulaciones convencionales, conduciendo a una vida útil de almacenamiento aumentada.

Un blanqueante preferido en esta realización es peróxido de hidrógeno, aunque también se pueden usar percarbonatos y perboratos. Por otro lado, es posible usar precursores de blanqueo que pueden activarse con un catalizador para descomponerse dando un blanqueante. En este caso, activadores de blanqueo preferidos son TAED y/o SNOBS que reaccionan produciendo especies de oxígeno activo con, por ejemplo, percarbonatos y perboratos. Como alternativa, un precursor de blanqueo, tal como clorito sódico se puede hacer reaccionar con una función ácido para generar dióxido de cloro como agente blanqueante

Con preferencia, cuando un ingrediente activo en una fase es una enzima, por ejemplo, proteasas, lipasas, amilasas, celulasas y similares y otro ingrediente activo en la fase separada es un blanqueante, el sistema de emulsión múltiple es del tipo (w/o/w) y los ingredientes activos están en las fases acuosas. Más preferiblemente, el blanqueante está en la fase acuosa interna, mientras que la enzima está en la fase acuosa externa. Incluso más preferiblemente, una fragancia/resto para combatir el mal olor está en la fase oleosa, y se estabiliza el sistema de emulsión múltiple, preferiblemente, mediante sílice funcionalizada. En esta realización preferida, la fragancia se mantiene separada del blanqueante.

De hecho, la tercera fase de una emulsión múltiple de tres componentes, es decir, la fase oleosa de una emulsión múltiple (w/o/w), o la fase acuosa de una emulsión múltiple (o/w/o) puede contener otro ingrediente activo. El ingrediente en la tercera fase no se mezclará sustancialmente con los ingredientes activos en las otras dos fases, que naturalmente no se mezclarán entre si en el sistema de emulsión múltiple estable pero que se mezclarán después de la activación del iniciador. No obstante, el ingrediente en la tercera fase puede ayudar al funcionamiento de la composición ya que es un resto que promueve o ayuda en el proceso de limpieza, o mejora las propiedades de la composición en cualquier otro modo, por ejemplo, mejorando la fragancia de la composición o similar.

Como alternativa, ambos ingredientes activos podrían ser enzimas y de este modo es posible mantenerlos separados, al menos hasta que se activa el mecanismo iniciador, dos enzimas que podrían reaccionar entre si en circunstancias normales. Es bastante común que dos enzimas en una composición limpiadora que no es del tipo de emulsión múltiple estabilizada reaccionen entre si de una forma perjudicial para la eficacia de la composición en conjunto como composición limpiadora. Por tanto, un problema es cómo mantener tales enzimas separadas en una composición limpiadora conveniente. Una posible solución es usar los sistemas de emulsión múltiple estabilizada que se describen en la presente memoria. Por ello, las composiciones limpiadoras que normalmente tienen una vida útil de almacenamiento muy corta, pueden mantenerse indefinidamente, o al menos hasta que se active el mecanismo iniciador, usando sistemas de emulsión múltiple estabilizada. Por ello, cada enzima funcionará como agente limpiador en la emulsión múltiple estabilizada, sin verse afectado de forma adversa por la presencia de la otra enzima, mantenida en una fase separada. Después de la activación del iniciador, las enzimas se pondrán en contacto y la limpieza continuará durante un período de tiempo, tal como y hasta que las dos enzimas reaccionen de una forma perjudicial para la eficacia limpiadora. No obstante, sin el sistema de emulsión múltiple inicial, la reacción perjudicial se produciría tan pronto como se hubiera preparado la composición, es decir, la vida útil de almacenamiento de la composición se mejora mucho por el uso de un sistema de emulsión múltiple estabilizada.

Ejemplos de enzimas que normalmente reaccionarían y por tanto no podrían mantenerse durante período de tiempo alguno en una composición limpiadora convencional son proteasa (por un lado) y lipasa o amilasa (por otro lado). Si la proteasa se retiene en una de las fases acuosas separadas eficazmente de un sistema de emulsión múltiple estabilizada (w/o/w) de la presente invención, y la lipasa o amilasa se retienen en la otra, las enzimas se mantendrían separadas hasta que se aplique el iniciador.

Aun en otra realización, un ingrediente activo puede ser un resto ácido, o un resto estabilizado con ácido, mientras que el otro ingrediente activo es un resto alcalino, o un resto estabilizado con un álcali. Cuando se activa el iniciador, los restos respectivos se mezclarán, tendrá lugar una reacción ácido/álcali, con un cambio consiguiente en la distribución de pH en el entorno de la composición limpiadora. Dichos cambios de pH se pueden usar en composiciones limpiadoras que comprenden una doble funcionalidad limpiadora, o una funcionalidad limpiadora secuencial, por ejemplo, un agente limpiador que es activo en condiciones ácidas, el otro en condiciones alcalinas. De igual forma, el resto alcalino puede ser un resto bicarbonato, que producirá efervescencia cuando entre en contacto con el resto ácido, mostrando claramente el momento en el que se han mezclado las fases. Además, la producción de calor puede acompañar a la reacción ácido/álcali, con los beneficios para la limpieza que se han indicado anteriormente.

Se ha encontrado de forma general que es ventajoso disponer de una composición limpiadora que sea inicialmente alcalina, para efectuar una primera etapa de limpieza de un sustrato/superficie, pero que no se quede así, con el fin de prevenir daños al sustrato/superficie y que efectúe una segunda etapa ácida de limpieza del sustrato. Por ello, esta realización comprendería un resto alcalino que es, o que contiene, un agente limpiador como el primer ingrediente activo, y un resto ácido que es, o que contiene, un agente limpiador como el segundo ingrediente activo, tal que antes de la activación del iniciador la composición limpiadora es en general de naturaleza alcalina y, después de la activación del iniciador, la composición limpiadora es en general ácida. Igualmente adecuada, la composición puede ser antes

ES 2 305 764 T3

de la activación del iniciador en general de naturaleza ácida y, después de la activación del iniciador, en general alcalina.

5 Por tanto, es posible producir composiciones limpiadoras "2 en 1" usando los sistemas de emulsión múltiple descritos en la presente, en los que, por ejemplo, la composición limpiará espuma de jabón y grasa a pH alcalino y eliminará o evitará la cal a pH ácido.

10 Adecuadamente, el resto alcalino se puede seleccionar del grupo que comprende compuestos inorgánicos, preferiblemente compuestos de metales alcalinos, en especial carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos de metales alcalinos y peroxi-compuestos de metales alcalinos, preferiblemente percarbonatos y perboratos. Se prefieren especialmente carbonato sódico, bicarbonato sódico, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de calcio, percarbonato sódico y perborato sódico. Se prefiere más especialmente hidróxido sódico.

15 Adecuadamente, el resto ácido se puede seleccionar del grupo que comprende ácidos orgánicos e inorgánicos o compuestos precursores de los mismos. Ácidos particularmente adecuados incluyen ácidos orgánicos, por ejemplo, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido láctico, ácido succínico y ácido acético, y ácidos inorgánicos, por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido sulfámico. Se prefiere especialmente ácido sulfámico.

20 De forma típica, un precursor ácido puede ser un haluro de ácido, anhídrido de ácido o aldehído.

25 Aun en otra realización, un ingrediente activo puede ser un ácido, por ejemplo, restos ácidos como los definidos antes en la presente, preferiblemente ácido clorhídrico o ácido sulfámico, mientras que el otro ingrediente activo es un clorito, por ejemplo, clorito sódico, NaClO_2 . Tales moléculas de clorito son estables en condiciones alcalinas. No obstante, cuando se activa el mecanismo iniciador, el clorito sódico encontrará condiciones ácidas y se formarán hidróxido sódico y dióxido de cloro. El primero es un agente alcalino mientras que el segundo es un agente blanqueante. Además, el último es también un agente antibacteriano/antifúngico. Ambos son ventajosos en composiciones limpiadoras.

30 En una realización similar, un ingrediente activo puede ser un resto peróxido, el otro ingrediente activo un resto alcalino. Por lo general, es el caso de que restos peróxido son estables en condiciones ácidas, pero no en condiciones alcalinas. En el último, los restos peróxido generan moléculas de oxígeno activo, siendo éstas útiles en composiciones limpiadoras. Por ello, los sistemas de emulsión múltiple que contienen un resto peróxido como un primer ingrediente activo y un resto alcalino como un segundo ingrediente activo proporcionarán una realización preferida porque después de activarse el iniciador, el resto peróxido encontrará condiciones alcalinas y, por ello, se formarán moléculas de oxígeno activo.

35 Aun en otra realización, un ingrediente activo es un resto peróxido, el otro una molécula de hipoclorito. Una vez activado el iniciador, los dos restos pueden mezclarse, conduciendo a la formación de una espuma en presencia de un tensioactivo no iónico, catiónico, aniónico o bipolar, que se puede usar de forma ventajosa en composiciones limpiadoras.

40 Todavía en otra realización, un ingrediente activo es un monómero. El otro ingrediente activo puede ser entonces tal que se forma un polímero cuando se mezclan las fases, es decir, tras la activación del iniciador. Por ejemplo, el otro ingrediente activo puede ser un catalizador. Como alternativa, el otro ingrediente activo podría ser un agente de reticulación, tal que el monómero queda reticulado después de que se mezclan los ingredientes activos y así la composición limpiadora se espesará con el uso, preferiblemente creando una película *in situ*. La película modificará y/o revestirá la superficie a la que se aplica la composición, formando así una barrera. Por ello, esta realización particular podría ser útil en un procedimiento de limpieza preventiva. Como alternativa, la mezcla de los ingredientes activos podría diluir la fase externa o exterior. En este caso, la fase interna o central contendrá un agente diluyente que actuará por medios físicos o químicos para diluir la fase externa y, por ello, la composición en conjunto.

45 50 Agentes de reticulación típicos incluirán agentes que comprenden iones divalentes, por ejemplo iones calcio, que pueden crear un puente entre, por ejemplo, dos grupos carboxilato. Como alternativa, los agentes de reticulación pueden comprender restos que causan reticulación bien por un cambio de pH, o en los que la reticulación se inicia por radicales, radiación UV, reacción química y similares.

55 Aun en otra realización, un ingrediente activo puede ser un resto espumante, el otro un resto antiespumante. En uso como una composición limpiadora, se formará una espuma y luego se hará colapsar cuando el resto formador de espuma y el resto antiespumante se mezclen después de activarse el iniciador.

60 65 Aun en otra realización, los ingredientes activos pueden ser restos que reaccionen juntos formando un tensioactivo, es decir, los ingredientes activos son precursores de tensioactivos. Así, después de la activación del mecanismo iniciador, se mezclarán las fases que contienen los ingredientes activos, al igual que se mezclarán los ingredientes activos contenidos en los mismos, y por ello se formará un tensioactivo. Los tensioactivos son útiles en composiciones limpiadoras y, por ello, la presente realización posee ventajas en el campo de las composiciones limpiadoras. Ejemplos típicos son precursores de jabón, por ejemplo, un hidróxido alcalino, típicamente hidróxido sódico, y un ácido orgánico, preferiblemente uno con una cadena larga.

ES 2 305 764 T3

En una realización final, los ingredientes activos son tales que cuando se libera el mecanismo iniciador, las fases se mezclarán y tiene lugar una reacción que conduce a la generación de luz, bien por quimioluminiscencia, fluorescencia, fosforescencia o alguna otra reacción generadora de luz. Así, si están presentes otros ingredientes activos en las fases, que, cuando se mezclan, hacen que las composiciones limpiadoras funcionen como tales, entonces el inicio de una acción limpiadora cuando las fases se mezclen se confirmará al usuario de la composición por la quimioluminiscencia, fluorescencia, fosforescencia o efectos generadores de luz descritos arriba.

Detalles de ingredientes activos particulares útiles en esta realización se encuentran en Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine, eds. W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert (1998), Springer-Verlag Berlin, ISBN 354-0644-512, que se incorpora en la presente memoria como referencia.

Aunque se prefieren emulsiones múltiples del tipo (w/o/w) en las realizaciones de la presente invención, también es posible el uso de emulsiones del tipo (o/w/o). Ejemplos específicos de emulsiones (o/w/o) útiles contienen restos peróxido solubles en aceite, colorantes solubles en aceite, monómeros/iniciadores solubles en aceite y/o fragancias/agentes para combatir el mal olor solubles en aceite, en las fases oleosas. Preferiblemente, el blanqueante podría estar presente en la tercera fase, la fase basada en agua.

En cualquiera o en todas las realizaciones específicas indicadas antes, se prefiere que las fases de los sistemas de emulsión múltiple, más preferiblemente las fases de los sistemas de emulsión múltiple que se mezclan después del mecanismo externo o interno iniciador, comprendan además composiciones usadas de forma convencional en composiciones limpiadoras y similares.

Por ello, los ingredientes activos o antagonicos que se ponen en contacto por el iniciador pueden funcionar ellos mismos como agentes limpiadores, bien antes o después de activarse el iniciador, o en ambos casos o, como alternativa, pueden indicar simplemente al usuario que ha tenido lugar la mezcla de las fases y así que la composición limpiadora está ahora en el modo en el que el sistema de emulsión múltiple ha colapsado eficazmente y se han mezclado las fases anteriormente separadas, proporcionando las composiciones adicionales alguna o todas las acciones limpiadoras de la composición limpiadora.

Además, el resto en forma de partículas usado para estabilizar el sistema de emulsión múltiple, preferiblemente sílice funcionalizada, puede mostrar por si solo un efecto limpiador beneficioso, por ejemplo, mediante la emulsificación o extracción de la suciedad de una superficie sucia.

Las composiciones limpiadoras descritas antes en la presente pueden comprender además otros componentes en cualquiera de las fases de los sistemas de emulsión múltiple compatibles con tales sistemas y que además, pueden tener un efecto beneficioso sobre las composiciones en procedimientos de limpieza. Por ejemplo, las composiciones pueden comprender además al menos uno de un desecante, un disgregante y uno o más tensioactivos. Tales tensioactivos son bien conocidos en la técnica y pueden ser tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros (bipolares). Naturalmente, tales componentes adicionales serán compatibles con los sistemas de emulsión múltiple descritos en la presente memoria.

Las composiciones usadas en el procedimiento de la presente invención pueden incluir en las mismas uno o más disolventes orgánicos, tales como alcoholes de alquilo inferior, dioles de alquilo inferior o éteres de glicol. Tales compuestos pueden funcionar como agentes limpiadores en los compuestos de la presente invención y pueden ser especialmente útiles en limpiadores de vidrio debido a su falta de tendencia a manchar.

Las composiciones usadas en el procedimiento de la presente invención se pueden usar, por ejemplo, para materiales textiles y/o telas, incluyendo alfombras y prendas de vestir.

Una composición limpiadora preferida usada en la presente invención es un limpiador de superficies duras (HSC) para limpiar cerámica, vidrio, piedra, plástico, mármol, metal y madera; y en particular para limpieza de superficies duras del baño y la cocina, por ejemplo, fregaderos, tazas de retrete, baños, paneles, baldosas y superficies de trabajo, platos (loza, porcelana y similares), plásticos y similares.

Una composición limpiadora preferida usada en el procedimiento de la invención está adaptada para limpiar tazas de baño y para este fin la composición puede estar envasada en un dispositivo ITB (En la Taza del Baño, del inglés "In Toilet Bowl") o ITC (En la Cisterna del Baño del inglés "In Toilet Cistern"), preferiblemente en un soporte que cuelga del borde de la taza o cisterna.

Igualmente preferidas, las composiciones usadas en la presente invención se pueden usar como limpiadores de superficies de telas.

Otra composición preferida para usar en el procedimiento de la presente invención está adaptada para limpieza de dentaduras (normalmente de material poliacrílico) y por tanto es eficaz para eliminar las manchas y/o la placa.

Composiciones limpiadoras útiles en la invención se pueden usar como composiciones limpiadoras para la vajilla y pueden usarse también en el lavado de algunos materiales textiles.

ES 2 305 764 T3

Preferiblemente, la composición limpiadora es antimicrobiana. Preferiblemente, el efecto antimicrobiano se genera cuando las fases del sistema de emulsión múltiple se mezclan después de la activación. Con preferencia, se genera un compuesto químico antimicrobiano *in situ* o se libera por disolución o dispersión. El compuesto químico antimicrobiano puede, por ejemplo, comprender un compuesto yodato, bromato, tiocianato, clorato o peroxi, o dióxido de cloro (generado a partir de un clorito), cloro, bromo o yodo.

Se apreciará que la presente invención ofrece muchos beneficios al consumidor. En particular, los sistemas de emulsión múltiple estabilizada permiten procedimientos de limpieza que emplean composiciones que comprenden ingredientes que en condiciones normales reaccionarían y/o se combinarían entre sí antes de que se requiera dicha reacción y/o combinación. Los ingredientes se separan eficazmente en las composiciones limpiadoras de emulsión múltiple descritas en la presente tal cual y hasta que se despliega un dispositivo iniciador, momento desde el cual los ingredientes se combinarán y/o reaccionarán, proporcionando así el efecto particular deseado de la realización. Este efecto puede ser parte del propio proceso de limpieza, o puede ser un indicio de que el proceso de limpieza está funcionando.

Con el fin de que se comprenda mejor la invención, se describirán a continuación realizaciones de la misma por medio de los siguientes Ejemplos no limitantes y las Figuras adjuntas en las que las Figuras 1 a 3 muestran lo siguiente:

La Figura 1 muestra la reacción esquemática de sílice de pirólisis con diclorodimetilsilano para formar sílice con algunos grupos silanol reemplazados por grupos $\text{Cl}(\text{Me})_2\text{SiO}-$;

La Figura 2 muestra las diferentes regiones en un sistema de emulsión múltiple (w/o/w) estabilizada; y

La Figura 3 muestra el mecanismo de transporte en condiciones hipoosmóticas para un sistema de emulsión múltiple (w/o/w).

A continuación sigue una descripción detallada de Ejemplos ilustrativos pero no limitantes conforme a diferentes aspectos y realizaciones de la invención.

Ejemplo 1

Uso de sílice funcionalizada como estabilizador de la emulsión múltiple

A continuación se proporciona un procedimiento de preparación para una emulsión (w/o/w).

Primero se forma una emulsión (w/o). La fase acuosa de la emulsión simple (w/o) formará la fase acuosa interna del sistema de emulsión múltiple (w/o/w). Se dispersó 1% en peso de partículas de sílice hidrófoba (con un contenido porcentual en SiOH de 50%) de un diámetro medio de 20 nm en 10 ml de aceite usando una sonda ultrasónica ajustada a 20 kHz durante 2 minutos. Seguidamente, se añadieron 2,5 ml de la fase acuosa seguido por homogeneización con Ultra-turrax a 13.000 rpm durante otros 2 minutos.

En una segunda etapa, se convierte la emulsión simple (w/o) en una emulsión múltiple final (w/o/w). En esta etapa, la fase acuosa formará la fase continua en la emulsión (w/o/w) final. Se dispersó el 2% en peso de partículas de sílice hidrófila (con un contenido porcentual en SiOH de 76%) en 10 ml de una fase acuosa usando una sonda ultrasónica ajustada a 20 kHz durante 2 minutos. Seguidamente, se añadieron 2,5 ml de la emulsión simple (w/o) de la primera etapa seguido por homogeneización con Ultra-turrax a 11.000 rpm durante 5 segundos.

Se incorporan ingredientes activos adecuados en la emulsión (w/o/w) asegurando su presencia en las fases acuosas del procedimiento anterior.

Ejemplo 2

Estabilidad de sistemas de emulsión múltiple (w/o/w)

Se formó una emulsión múltiple (w/o/w) según los detalles expuestos en el Ejemplo 1 anterior. Cada fase acuosa de la emulsión (w/o/w) contenía un colorante soluble en agua; tartrazina (amarillo) y FD&C Azul n° 1 (azul). La fase oleosa comprendía aceite de hexadecano. Cualquier rotura de la emulsión (w/o/w) causará la mezcla de las dos fases acuosas, que los colorantes azul y amarillo entren en contacto y se origine un color verde. En el presente caso, cuando se formó la emulsión (w/o/w) según el Ejemplo 1, se encontró que la emulsión (w/o/w) era estable durante un período de al menos 9 meses, es decir, no se observó coloración verde.

Cuando se reemplazó la fase de homogeneización de la segunda etapa del procedimiento del Ejemplo 1 por una simple agitación manual, entonces se apreció una apariencia espumosa durante el período de 9 meses, pero no coalescencia. Por ello, se apreció cierto grado de mezcla de las dos fases acuosas, aunque básicamente todavía se formaba un sistema de emulsión w/o/w estable.

Naturalmente, conforme a la presente invención cada fase acuosa contiene un ingrediente limpiador activo diferente.

ES 2 305 764 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de limpieza de una superficie dura seleccionado de cerámica, vidrio, piedra, plástico, mármol, metal y madera, o un material textil y/o tela, comprendiendo el procedimiento el uso de una composición limpiadora que comprende un sistema de emulsión múltiple del tipo aceite en agua en aceite (o/w/o) o del tipo agua en aceite en agua (w/o/w), en el que dicho sistema de emulsión comprende al menos dos ingredientes activos mutuamente incompatibles o antagónicos separados en el sistema de emulsión por una fase oleosa o acuosa.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que en el procedimiento se ponen en contacto mutuo al menos dos ingredientes activos previamente mantenidos en fases separadas de dicho sistema.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho sistema es del tipo (w/o/w).
- 15 4. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que dichos ingredientes activos se ponen en contacto por un iniciador.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la estabilización eficaz de dicho sistema de emulsión se realiza por un resto en forma de partículas.
- 20 6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho resto en forma de partículas puede presentar más de un grado de hidrofobicidad.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho resto es sílice funcionalizada.
- 25 8. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho resto tiene un diámetro medio menor que 30 nm.
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos ingredientes activos son restos que tienen un efecto positivo sobre el comportamiento del sistema como composición limpiadora.
- 30 10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos ingredientes activos se seleccionan del grupo que comprende moléculas colorantes/tintes, blanqueantes, activadores de blanqueo, agentes oxidantes, agentes reductores, enzimas, catalizadores, peróxidos, restos ácidos, restos estabilizados por ácidos, restos alcalinos, restos estabilizado por álcalis, cloritos, hipocloritos, monómeros, agentes de reticulación, restos espumantes, restos antiespumantes, tensioactivos, precursores de tensioactivos y fragancias/agentes que combaten el mal olor.
- 35 11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase oleosa de un sistema de emulsión (w/o/w) o la fase acuosa de un sistema de emulsión (o/w/o) comprende otro ingrediente activo como se define en la reivindicación 10.
- 40 12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha composición es antimicrobiana.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

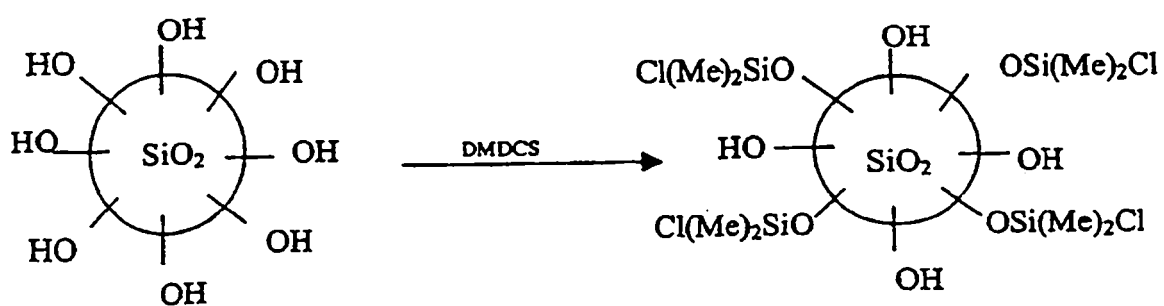


Figura 1

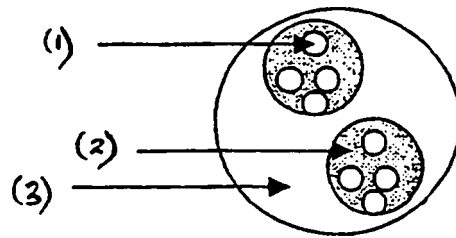


Figura 2

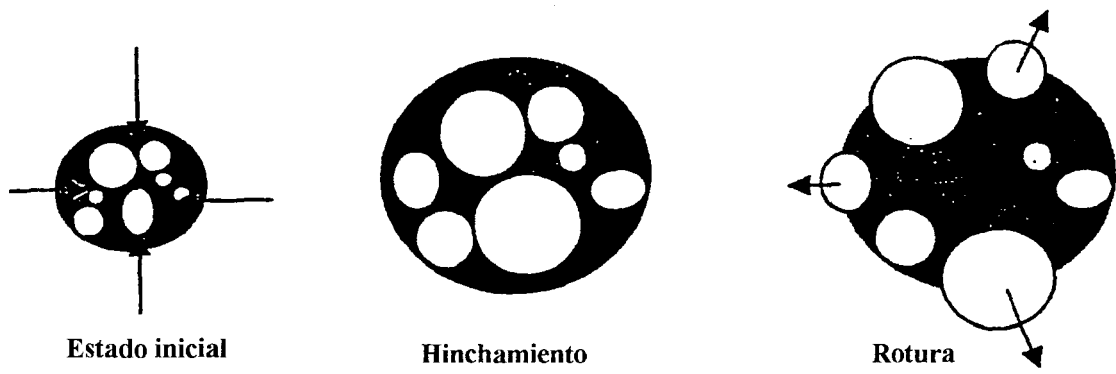


Figura 3