



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 272 246**

51 Int. Cl.:

A61K 8/02 (2006.01)

A61K 8/06 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00403576 .2**

86 Fecha de presentación : **18.12.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1120102**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2001**

54

Título: **Una nanoemulsión que contiene lípidos anfífilos y un polímero no iónico y su utilización en cosmética.**

30

Prioridad: **21.01.2000 FR 00 00793**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

73

Titular/es: **L'ORÉAL**
14, rue Royale
75008 Paris, FR

72

Inventor/es: **Douin, Véronique;**
Cazin, Bénédicte;
Simonnet, Jean Thierry y
Aubrun, Odile

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 272 246 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

Una nanoemulsión que contiene lípidos anfífilos y un polímero no iónico y su utilización en cosmética.

5 La presente invención se refiere a una nanoemulsión aceite-en-agua que comprende una fase aceitosa dispersada en una fase acuosa cuyos glóbulos de aceite tienen un tamaño medio inferior a 150 nm, caracterizada por el hecho de que comprende una fase lipídica anfífila y al menos un polímero no iónico, de preferencia hidrosoluble o hidrodispersable, que comprende al menos una secuencia hidrófoba y al menos una secuencia hidrófila así como a su utilización en aplicación tópica particularmente en cosmética o en dermofarmacia.

10 Por nanoemulsión, se entiende una emulsión H/E metaestable cuyo tamaño de los glóbulos aceitosos es inferior a 150 nm, glóbulos aceitosos estabilizados por una corona de lípidos anfífilos que pueden eventualmente formar una fase de cristal líquido de tipo laminar situados en la superficie intermedia aceite/fase acuosa. La transparencia de estas emulsiones proviene del pequeño tamaño de los glóbulos aceitosos, pequeño tamaño que es obtenido gracias a la utilización particularmente de un homogeneizador de alta presión. Las nanoemulsiones se diferencian de las microemulsiones por su estructura. Las microemulsiones son dispersiones termodinámicamente estables constituidas por micelas de lípido(s) anfífilo(s) hinchadas por el aceite. Además las microemulsiones no necesitan energía mecánica importante para ser realizada. Las mismas se forman espontáneamente por la simple puesta en contacto de los constituyentes. Los inconvenientes principales de las microemulsiones están relacionados con su fuerte proporción en agentes tensioactivos, que conducen a intolerancias y que producen un tacto adhesivo en la aplicación sobre la piel. Por otro lado, su ámbito de formulación es en general muy estrecho y su estabilidad en temperatura muy limitada.

25 La fase lipídica anfífila está compuesta por uno o varios (mezcla) de lípidos anfífilos no iónica y/o iónica. Por lípido anfífilo, se entiende toda molécula que tenga una estructura bipolar que comprenda al menos una parte hidrófoba y al menos una parte hidrófila que tenga la propiedad de reducir la tensión superficial del agua ($\gamma < 55$ mN/m) y reducir la tensión intersuperficial entre el agua y una fase aceitosa. Los sinónimos de lípido anfífilo son por ejemplo: agente tensioactivo, agente superficial, emulsionante.

30 Se conocen en el estado de la técnica nanoemulsiones que comprenden una fase lipídica anfífila constituida por fosfolípidos, un lípido catiónico, agua y un filtro solar hidrófobo. Las mismas se obtienen por un procedimiento de homogeneización de alta presión. Estas emulsiones presentan el inconveniente de ser inestables al almacenado a temperaturas tradicionales de conservación entre 0 y 45°C. Las mismas conducen a composiciones amarillas y producen olores de rancio que se desarrollan después de algunos días de conservación. Además, estas emulsiones no aportan buenas propiedades cosméticas. Las mismas se describen en la revista "DCI" de Abril 1996, páginas 46-48.

35 Por otro lado, los documentos EP-A-728 460 y EP-A-780 114 describen nanoemulsiones a base de lípidos anfífilos no iónicos fluidos o de agentes tensioactivos siliconados.

40 Sin embargo, todas estas nanoemulsiones son fluidas. Para ciertas utilizaciones se buscan productos que se puedan dosificar y coger fácilmente con la mano. Para ello, estos productos deben presentar una cierta consistencia o viscosidad. En efecto, un producto líquido es mucho más difícil de dosificar y se escapa fácilmente entre los dedos.

45 Es conocido utilizar como agente espesante medios acuosos, polímeros hidrosolubles e hidrodispersables, y particularmente polímeros eventualmente reticulados tales como los ácidos policarboxi vinílicos y particularmente los carbopol, presentando los indicados polímeros de preferencia una longitud de cadena importante y un peso molecular elevado.

Desafortunadamente, estos no permiten obtener composiciones en forma de nanoemulsiones estables y transparentes.

50 Así, subsiste la necesidad de un sistema espesante que permita espesar, incluso gelificar, de forma conveniente una composición en forma de nanoemulsión aceite-en-agua, sin influir sobre las propiedades cosméticas de las indicadas composiciones.

55 La Firma solicitante ha descubierto, de forma inesperada, que se podían espesar las nanoemulsiones que comprenden una fase aceitosa dispersada en una fase acuosa cuyos glóbulos de aceite tienen un tamaño medio inferior a 150 nm, con polímeros no iónicos de preferencia hidrosolubles o hidrodispersables que comprenden al menos una secuencia hidrófoba y al menos una secuencia hidrófila.

60 La presente invención tiene por objeto nanoemulsiones aceite-en-agua que comprenden una fase aceitosa dispersada en una fase acuosa cuyos glóbulos de aceite tienen un tamaño medio en número inferior a 150 nm, caracterizadas por el hecho de que comprenden al menos un aceite, al menos un lípido anfífilo y al menos un polímero no iónico, de preferencia hidrosoluble o hidrodispersable, que comprende al menos una secuencia hidrófoba y al menos una secuencia hidrófila y porque la relación ponderal de la cantidad de aceite respecto a la cantidad de lípido anfífilo se encuentra comprendida entre 1 y 10 y de preferencia entre 1,2 y 6.

65 Otro objeto de la invención es un procedimiento para espesar las nanoemulsiones aceite-en-agua con glóbulos de aceite cuyo tamaño medio en número es inferior a 150 nm, en el cual se añade a la indicada composición un polímero

ES 2 272 246 T3

no iónico, de preferencia hidrosoluble o hidrodispersable, que comprende al menos una secuencia hidrófoba y al menos una secuencia hidrófila.

5 Sin estar obligado por esta explicación, se puede considerar que, en el marco de la invención, el aumento de la viscosidad del medio resulta de la formación de una red de partículas de aceite, haciendo intervenir las indicadas asociaciones de tipo hidrófobo entre, por una parte, los grupos hidrófobos del polímero y por otra parte, los núcleos hidrófobos de las partículas de aceite. La existencia de ligaduras lábiles entre las partículas produce un aumento de la viscosidad de la mezcla.

10 Las nanoemulsiones conformes a la invención se preparan a temperaturas entre 4 y 45°C y son compatibles con agentes activos termosensibles. Pueden contener cantidades importantes de aceite. Las mismas pueden particularmente contener cantidades importantes de perfume y mejorar su remanencia. Las mismas favorecen igualmente la penetración de los agentes activos en las capas superficiales de la piel y el depósito de agente activo sobre las fibras queratínicas tales como los cabellos. Los cabellos tratados con estas nanoemulsiones son brillantes sin tener un tacto o un aspecto
15 graso, se desenredan fácilmente, son más suaves y más vivos.

La composición cosmética, y particularmente capilar, obtenida, se extiende fácilmente, presenta una mejor toma, así como una buena eliminación en el aclarado.

20 Los polímeros no iónicos, de preferencia hidrosolubles o hidrodispersables, comprenden al menos una secuencia hidrófoba y al menos una secuencia hidrófila. De preferencia, el polímero no iónico comprende al menos dos secuencias hidrófobas.

25 La o las secuencias hidrófobas son principalmente cadenas grasas que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, particularmente hidrocarbonadas tales como alquilo, arilalquilo(C1-C8), alquil(C1-C8)arilo, alquenilo, grupos divalentes alifáticos tales como alquilenilo de C4-C30, grupos divalentes cicloalifáticos tales como particularmente metilendiciclohexil, isoforona o grupos divalentes aromáticos tales como fenileno. Los radicales arilo designan de preferencia grupos fenilo, naftilo o antrilo.

30 La o las secuencias hidrófilas, pueden ser, entre otras, un polióxido de etileno, un polisacárido, una poliamida particularmente poliacrilamida, un poliéster y sus mezclas y de preferencia un polióxido de etileno con 15 a 500 óxidos de etileno.

35 El o los enlaces entre secuencia hidrófoba e hidrófilas lo más a menudo, sin ser limitativa, de tipo éster, éter, urea, amida o uretano y sus mezclas.

La relación (en peso) de la (o las) secuencia(s) hidrófila(s) sobre la (o las) secuencia(s) hidrófoba(s) del polímero, está de preferencia comprendida entre 10/1 y 1000/1.

40 Los polímeros no iónicos según la invención (polímeros no cargados "hidrófobos" son elegidos de preferencia entre: (1) las celulosas modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena hidrófoba;

se pueden citar a título de ejemplo:

45 - las hidroxietilcelulosas modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa tales como grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, alquenilo o sus mezclas, y en las cuales los grupos alquilo o alquenilo son de preferencia de C₈-C₂₂, como el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alquilos de C₁₆) vendido por la Sociedad AQUALON, o el producto BERMOCOLL EHM 100 vendido por la Sociedad BEROL NOBEL,

50 - las modificadas por grupos polialquilen glicol éter de alquilo (C₆-C₂₀) fenol, tal como el producto AMERCELL POLYMER HM-1500 (polietilenglicol (15) éter de nonil fenol) vendido por la Sociedad AMERCHOL.

55 (2) los hidroxipropilguares modificados por grupos que comprenden al menos una cadena grasa de C₁₀-C₃₀ tal como el producto ESAFLOR HM 22 (cadena alquilo de C₂₂ vendido por la Sociedad LAMBERTI, los productos MIRACARE XC95-3 (cadena alquilo de C₁₄) y RÉ205-1 (cadena alquilo de C₂₀) vendidos por la Sociedad RHODIA CHIMIE.

60 (3) los uretanos poliéteres que comprenden en su cadena, a la vez secuencias hidrófilas de naturaleza lo más a menudo polioxietilenada y secuencias hidrófobas que pueden ser encadenamientos alifáticos solos y/o encadenamientos cicloalifáticos y/o aromáticos.

De preferencia, los poliéteres poliuretanos comprenden al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas, que tienen de C₆ a C₃₀ átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, las cadenas hidrocarbonadas pueden ser cadenas pendientes o cadenas de extremo de secuencia hidrófila. En particular, es posible que una o varias cadenas pendientes sean previstas. Además, el polímero puede comprender una cadena hidrocarbonada en un extremo o en los
65 dos extremos de una secuencia hidrófila.

ES 2 272 246 T3

Los poliéteres poliuretanos pueden ser multisequenciados en particular en forma de tribloque. Las secuencias hidrófobas pueden ser en cada extremo de la cadena (por ejemplo: copolímero tribloque de secuencia central hidrófila) o repartidas a la vez en los extremos y en la cadena (copolímero multisequenciado por ejemplo). Estos mismos polímeros pueden encontrarse igualmente en injertos o en estrella.

De preferencia, los poliéteres poliuretanos no iónicos son copolímeros tribloque cuya secuencia hidrófila comprende al menos una cadena polioxietilenada que comprende de 50 a 1000 grupos oxietilenados. Los poliéteres poliuretanos no iónicos comprenden un enlace uretano entre las secuencias hidrófilas, de ahí el origen del nombre.

Por extensión figuran también entre los poliéteres poliuretanos no iónicos, aquellos cuyas secuencias hidrófilas están relacionadas con otros enlaces químicos respecto a las secuencias lipófilas.

Se pueden en particular citar aquellos que comprenden al menos una cadena polioxietilenada y al menos una cadena grasa tal como grupos alquilo o alquenido de C_8 - C_{30} , como los productos DAPRAL T 210 y DAPRAL T 212 vendidos por la Sociedad AKZO o los productos ACULYN 44 y ACULYN 46 comercializados por la Sociedad ROHM & HAAS.

A título de ejemplos de poliéteres poliuretanos no iónicos utilizables en la invención, se pueden igualmente citar el polímero SER-AD FX1100 vendido por la Sociedad SERVO DELDEN, molécula que comprende una unidad oxietilenada y dos grupos hidrocarbonatos de C18 en el extremo de la cadena unidos al óxido de etileno por mediación de una secuencia poliuretano. Como polímero, se puede también utilizar el Rhéolate 205 de función urea vendido por la Sociedad RHEOX o también el Rhéolate 208, 204 ó 212; así como el Acrysol RM 184 de la Sociedad ROHM & HAAS.

Se puede igualmente citar el producto ELFACOS T210 de cadena alquilo de C_{12-14} y el producto ELFACOS T212 de cadena alquilo de C_{18} de AKZO.

El producto DW 1206B de ROHM & HAAS de cadena alquilo de C_{20} y de enlace uretano, vendido con un 20% en materia seca en agua, puede también ser utilizado.

Se pueden también utilizar soluciones o dispersiones de estos polímeros particularmente en agua o en medio hidroalcohólico. A título de ejemplo, de tales polímeros se pueden citar, el SER-AD FX1010 y el SER-AD 1035 vendidos por la Sociedad HULS, el Rhéolate 255, el Rhéolate 278 y el Rhéolate 244 vendidos por la Sociedad RHEOX. Se puede también utilizar el producto DW 1206F y el DW 1206J.

Los poliuretanos utilizables en la invención son en particular los descritos en el artículo de G. Fonnum, J. Bakke y Fk. Hansen - Colloï Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

(4) los copolímeros de vinil pirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena grasa;

se pueden citar a título de ejemplo:

- los productos ANTARON V216 o GANEX V216 (copolímero vinilpirrolidona/hexadeceno) vendido por la Sociedad I.S.P.

- los productos ANTARON V220 o GANEX V220 (copolímero vinilpirrolidona/eicoseno) vendido por la Sociedad I.S.P.

(5) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilo de C_1 - C_6 y de monómeros anfífilos que comprenden al menos una cadena grasa tales como por ejemplo el copolímero metacrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietilenado vendido por la Sociedad GOLDSCHMIDT bajo la denominación ANTIL 208.

(6) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que comprenden al menos una cadena grasa tales como por ejemplo el copolímero metacrilato de polietilenglicol/metacrilato de laurilo.

En las composiciones según la invención, la concentración en polímeros no iónicos que comprenden al menos una secuencia hidrófoba y al menos una secuencia hidrófila se encuentra generalmente comprendida entre 0,01 y 10% y de preferencia entre 0,1 y 5% en peso con relación al peso total de la composición.

Las nanoemulsiones según la presente invención comprenden de preferencia al menos un lípido anfífilo no iónico y/o al menos un lípido anfífilo aniónico.

Los lípidos anfífilos no iónicos de la invención son preferentemente elegidos entre:

1/- los agentes tensioactivos siliconados,

2/- los lípidos anfífilos fluidos a temperatura inferior o igual a los 45°C seleccionados entre los ésteres de al menos un poliol seleccionado entre el grupo formado por el polietilenglicol que comprende de 1 a 60 unidades de óxido

ES 2 272 246 T3

de etileno, el sorbitano, el glicerol que comprende de 2 a 30 unidades de óxido de etileno, los poligliceroles que comprenden de 2 a 15 unidades de glicerol y de al menos un ácido graso que comprende al menos una cadena alquilo de C₈-C₂₂, saturada o no saturada, lineal o ramificada,

5 3/- los ésteres mixtos de ácido graso o de alcohol graso, de ácido carboxílico y de glicerol,

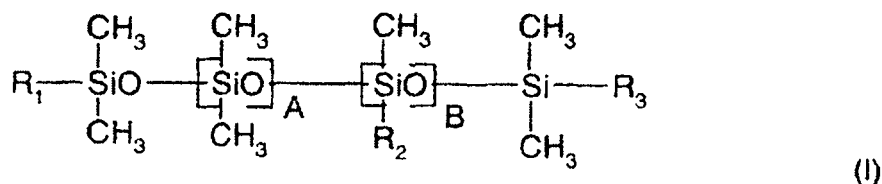
4/- los ésteres de ácido graso y de azúcar y los éteres de alcohol graso y de azúcar,

10 5/- los agentes tensioactivos sólidos a una temperatura inferior o igual a 45°C, seleccionados entre los ésteres grasos de glicerol, los ésteres grasos de sorbitano y los ésteres grasos de sorbitano oxietilenados, los éteres grasos etoxilados y los ésteres grasos etoxilados.

6/- Los copolímeros en bloque de óxido de etileno (A) y de óxido de propileno (B),

15 1/ Los agentes tensioactivos siliconados utilizables según la invención son compuestos siliconados que comprenden al menos una cadena oxietilenada -OCH₂CH- y/u oxipropilenada -OCH₂CH₂CH₂-. Como agentes tensioactivos siliconados que pueden ser utilizados según la presente invención, se pueden citar los descritos en los documentos US-A-5364633 y US-A-5411744.

20 De preferencia, el agente tensioactivo siliconado utilizado según la presente invención es un compuesto de fórmula (I):



30 en la cual:

35 R₁, R₂, R₃, independientemente los unos de los otros, representan un radical alquilo de C₁-C₆ o un radical -(CH₂)_x - (OCH₂CH₂)_y - (OCH₂CH₂CH₂)_z - OR₄, no siendo al menos un radical R₁, R₂ ó R₃ un radical alquilo; siendo R₄ un hidrógeno, un radical alquilo o un radical acilo;

A es un número entero que oscila entre 0 y 200;

40 B es un número entero que oscila entre 0 y 50; con la condición de que A y B no sean iguales a cero al mismo tiempo;

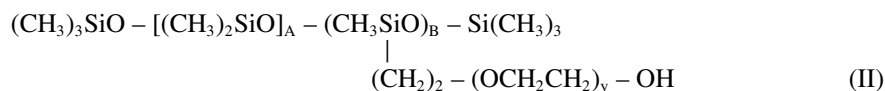
x es un número entero que va de 1 a 6;

45 y es un número entero que va de 1 a 30;

z es un número entero que va de 0 a 5.

50 Según un modo de realización preferido de la invención, en el compuesto de fórmula (I), el radical alquilo es un radical metilo, x es un número entero que va de 2 a 6 e y es un número entero que va de 4 a 30.

Se pueden citar, a título de ejemplo de agentes tensioactivos siliconados de fórmula (I), los compuestos de fórmula (II):



60 en la cual A es un número entero que va de 20 a 105, B es un número entero que va de 2 a 10 e y es un número entero que va de 10 a 20.

Se pueden igualmente citar a título de ejemplo de agentes tensioactivos siliconados de fórmula (I), los compuestos de fórmula (III):



en la cual A' e y son números enteros que van de 10 a 20.

ES 2 272 246 T3

Se pueden utilizar como compuestos de la invención los comercializados por la Sociedad Dow Corning bajo las denominaciones DC 5329, DC 7439-146, DC 2-5695 y Q4-3667. Los compuestos DC 5329, DC 7439-146, DC 2-5695 son compuestos de fórmula (II) donde respectivamente A es 22, B es 2 e y es 12; A es 103, B es 10 e y es 12; A es 27, B es 3 e y es 12.

El compuesto Q4-3667 es un compuesto de fórmula (III) donde A es 15 e y es 13.

2/ los lípidos anfífilos fluidos a temperatura inferior o igual a 45°C son particularmente:

- el isoestearato de polietilenglicol de peso molecular 400, vendido bajo la denominación PEG 400 por la Sociedad UNICHEMA;
- el isoestearato de diglicerilo, vendido por la Sociedad SOLVAY;
- el laurato de glicerol que comprende 2 unidades de glicerol, vendido por la Sociedad SOLVAY;
- el oleato de sorbitano, vendido bajo la denominación SPAN 80 por la Sociedad ICI;
- el isoestearato de sorbitano, vendido bajo la denominación NIKKOL SI 10R por la Sociedad NIKKO;
- el cocoato de α -butilglucósido o el caprato de α -butilglucósido comercializados por la Sociedad ULICE.

3/ Los ésteres mixtos de ácido graso o de alcohol graso, de ácido carboxílico y de glicerol, utilizables como agentes tensioactivos en la nanoemulsión según la invención pueden ser elegidos particularmente entre el grupo que comprende los ésteres mixtos de ácido graso o de alcohol graso con una cadena alquilo que comprende de 8 a 22 átomos de carbono, y de alfa-hidroxiácido y/o de ácido succínico, con la glicerina. El alfa-hidroxiácido puede ser por ejemplo el ácido cítrico, el ácido láctico, el ácido glicólico, el ácido málico y sus mezclas.

La cadena alquilo de los ácidos o alcoholes grasos de los cuales se derivan los ésteres mixtos utilizables en la nanoemulsión de la invención puede ser lineal o ramificada, saturada o no saturada. Puede tratarse particularmente de cadenas estearato, isoestearato, linoleato, oleato, behenato, araquidonato, palmitato, miristato, laurato, caprato, isoestearilo, estearilo, linoleílo, oleílo, behenílo, mirístilo, laurilo, caprílo y sus mezclas.

Se pueden citar, a título de ejemplo de ésteres mixtos utilizables en la nanoemulsión de la invención, el éster mixto de glicerina y la mezcla de ácidos cítrico, láctico, linoléico y oléico (nombre CTFA: Glyceryl citrate/lactate/linoleate/oleate) comercializado por la Sociedad Hüls bajo la denominación Imwitor 375; el éster mixto de ácido succínico y de alcohol isoestearílico con la glicerina (nombre CTFA: Isostearyl diglyceryl succinate) comercializado por la Sociedad Hüls bajo la denominación Imwitor 780 K; el éster mixto de ácido cítrico y de ácido esteárico con la glicerina (nombre CTFA: Glyceryl stearate citrate) comercializado por la Sociedad Hüls bajo la denominación Imwitor 370; el éster mixto de ácido láctico y de ácido esteárico con la glicerina (nombre CTFA: Glyceryl stearate lactate) comercializado por la Sociedad Danisco bajo la denominación Lactodan B30 o Rylo LA30.

4/ Los ésteres de ácido graso y de azúcar, utilizables como agentes tensioactivos en la nanoemulsión según la invención son de preferencia sólidos a una temperatura inferior o igual a 45°C y pueden ser elegidos particularmente entre el grupo que comprende los ésteres o las mezclas de ésteres de ácido graso de C₈-C₂₂ y de sucrosa, de maltosa, de glucosa o de fructosa, y los ésteres o las mezclas de ésteres de ácido graso de C₁₄-C₂₂ y de metilglucosa.

Los ácidos grasos de C₈-C₂₂ o de C₁₄-C₂₂ que forman la unidad grasa de los ésteres utilizables en la nanoemulsión de la invención comprenden una cadena alquilo lineal saturada o no saturada, que comprende respectivamente de 8 a 22 o de 14 a 22 átomos de carbono. La unidad grasa de los ésteres puede ser particularmente seleccionada entre los estearatos, behenatos, araquidonatos, palmitatos, miristatos, lauratos, capratos y sus mezclas. Se utilizan de preferencia estearatos.

Se pueden citar, a título de ejemplo de ésteres o de mezclas de ésteres de ácido graso y de sucrosa, de maltosa, de glucosa o de fructosa, el monoestearato de sucrosa, el diestearato de sucrosa, el triestearato de sucrosa y sus mezclas, tales como los productos comercializados por la Sociedad Croda bajo la denominación Crodesta F50, F70, F110, F160 con respectivamente un HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) de 5, 7, 11 y 16; y a título de ejemplo de ésteres o de mezclas de ésteres de ácido graso y de metilglucosa, el diestearato de metil glucosa y de 3-poliglicerol, vendido por la Sociedad Goldschmidt bajo la denominación de Tego-care 450. Se pueden citar también los monoésteres de glucosa o de maltosa tales como el o-hexadecanoilo-6-D-glucósido de metilo y el o-hexadecanoilo-6-D-maltosido.

Los éteres de alcohol graso y de azúcar, utilizables como agentes tensioactivos en la nanoemulsión según la invención son sólidos a una temperatura inferior o igual a 45°C y pueden ser elegidos particularmente entre el grupo que comprende los éteres o mezclas de éteres de alcohol grasos de C₈-C₂₂ y de glucosa, maltosa, sucrosa o de fructosa y los éteres o mezclas de éteres de alcohol graso de C₁₄-C₂₂ y de metilglucosa. Estos son particularmente alquilpoliglicósidos.

ES 2 272 246 T3

Los alcoholes grasos de C₈-C₂₂ o de C₁₄-C₂₂ que forman la unidad grasa de los éteres utilizables en la nanoemulsión de la invención comprenden una cadena alquilo lineal saturada o no saturada, que comprende respectivamente de 8 a 22 o de 14 a 22 átomos de carbono. La unidad grasa de los éteres puede ser particularmente elegida entre las unidades decilo, cetilo, behenilo, araquidilo, estearilo, palmitilo, miristilo, laurilo, caprilo, hexadecanoilo, y sus mezclas tales como cetearilo.

A título de ejemplo de éteres de alcohol graso y de azúcar, se pueden citar los alquilpoliglucósidos tales como el decil glucósido y el lauril glucósido comercializados por ejemplo por la Sociedad Henkel bajo las denominaciones respectivas Plantaren 2000 y Plantaren 1200, el cetostearyl glucosido eventualmente en mezcla con alcohol cetostearyl, comercializado por ejemplo bajo la denominación Montanov 68 por la Sociedad Seppic, bajo la denominación Tego-care CG90 por la Sociedad Goldschmidt y bajo la denominación Emulgade KE3302 por la Sociedad Henkel, así como el araquidil glucosido, por ejemplo bajo la forma de mezcla de alcoholes araquidico y behenico y de araquidil glucósido, comercializado bajo la denominación Montanov 202 por la Sociedad Seppic.

Se utiliza más particularmente como agente tensioactivo el monoestearato de sucrosa, el diestearato de sucrosa, el triestearato de sucrosa y sus mezclas, el diestearato de metil glucosa y de 3-poliglicerol y los alquilpoliglucosidos.

5/ Los ésteres grasos de glicerol, utilizables como agentes tensioactivos en la nanoemulsión según la invención sólidos a una temperatura inferior o igual a 45°C pueden ser elegidos particularmente entre el grupo que comprende los ésteres formados por al menos un ácido que comprende una cadena alquilo lineal saturada, que tiene de 16 a 22 átomos de carbono, y de 1 a 10 unidades glicerol. Se pueden utilizar uno o varios de estos ésteres grasos de glicerol en la nanoemulsión de la invención.

Estos ésteres pueden ser particularmente elegidos entre los estearatos. behenatos, araquidatos, palmitatos y sus mezclas. Se utilizan de preferencia estearatos y palmitatos.

Se pueden citar a título de ejemplo de agente tensioactivo utilizable en la nanoemulsión de la invención, los monoestearato, diestearato, triestearato y pentaestearato de decaglicerol (nombres CTFA: Polyglyceryl-10 stearate, Polyglyceryl-10 distearate, Polyglyceryl-10 tristearate, Polyglyceryl-10 pentastearate) tales como los productos vendidos bajo las denominaciones respectivas Nikkol Decaglyn 1-S, 2-S, 3-S y 5-S por la sociedad Nikko, y el monoestearato de diglicerol (nombre CTFA: Polyglyceryl-2 stearate) tal como el producto vendido por la Sociedad Nikko bajo la denominación Nikkol DGMS.

Los ésteres grasos de sorbitano, utilizables como agentes tensioactivos en la nanoemulsión según la invención son sólidos a una temperatura inferior o igual a 45°C y son elegidos entre el grupo que comprende los ésteres de ácido graso de C₁₆-C₂₂ y de sorbitano y los ésteres de ácido graso de C₁₆-C₂₂ y de sorbitano oxietilenados. Se forman por al menos un ácido graso que comprende al menos una cadena alquilo lineal saturada, que tiene respectivamente de 16 a 22 átomos de carbono, y de sorbitol o de sorbitol etoxilado. Los ésteres oxietilenados comprenden generalmente de 1 a 100 unidades de etilenglicol y de preferencia de 2 a 40 unidades de óxido de etileno (OE).

Estos ésteres pueden ser particularmente elegidos entre los estearatos, behenatos, araquidatos, palmitatos, y sus mezclas. Se utilizan de preferencia estearatos y palmitatos.

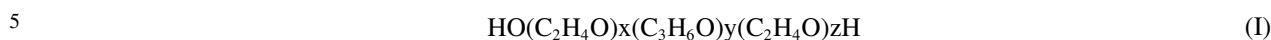
Se pueden citar a título de ejemplo de agente tensioactivo utilizable en la nanoemulsión de la invención, el monoestearato de sorbitano (nombre CTFA: Sorbitan stearate) vendido por la Sociedad ICI bajo la denominación Span 60, el monopalmitato de sorbitano (nombre CTFA: Sorbitan palmitate) vendido por la Sociedad ICI bajo la denominación Span 40, el triestearato de sorbitano 20 OE (nombre CTFA: Polysorbate 65) vendido por la Sociedad ICI bajo la denominación Tween 65.

Los ésteres grasos etoxilados sólidos a una temperatura inferior o igual a 45°C, utilizables como agentes tensioactivos en la nanoemulsión según la invención son de preferencia éteres formados por 1 a 100 unidades de óxido de etileno y por al menos una cadena de alcohol graso con 16 a 22 átomos de carbono. La cadena grasa de los éteres puede ser particularmente elegida entre las unidades behenilo, araquidilo, estearilo, cetilo, y sus mezclas tales como cetearilo. A título de ejemplo de éteres grasos etoxilados, se pueden citar los éteres de alcohol behénico incluyendo 5, 10, 20 y 30 unidades de óxido de etileno (nombres CTFA: Beheneth-5, Beheneth-10, Beheneth-20, Beheneth-30), tales como los productos comercializados bajo las denominaciones Nikkol BB5, BB10, BB20, BB30 por la Sociedad Nikko, y el éter de alcohol estearílico que comprende 2 unidades de óxido de etileno (nombre CTFA: Steareth-2), tal como el producto comercializado bajo la denominación Brij 72 por a Sociedad ICI.

Los ésteres grasos etoxilados sólidos a una temperatura inferior o igual a 45°C, utilizables como agentes tensioactivos en la nanoemulsión según la invención son ésteres formados por 1 a 100 unidades de óxido de etileno y por al menos una cadena de ácido graso que comprende de 16 a 22 átomos de carbono. La cadena grasa de los ésteres puede ser particularmente elegida entre las unidades estearato, behenato, araquidato, palmitato, y sus mezclas. A título de ejemplo de ésteres grasos etoxilados, se puede citar el éster de ácido esteárico que comprende 40 unidades de óxido de etileno, tal como el producto comercializado bajo la denominación Myrj 52 (nombre CTFA: PEG-40 estearate) por la Sociedad ICI así como el éster de ácido behénico que comprende 8 unidades de óxido de etileno (nombre CTFA: PEG-8 behenate), tal como el producto comercializado bajo la denominación Compritol HD5 ATO por la Sociedad Gattefosse.

ES 2 272 246 T3

6/ Los copolímeros en bloque de óxido de etileno (A) y de óxido de propileno (B), utilizables como agentes tensioactivos en la nanoemulsión según la invención pueden ser elegidos particularmente entre los copolímeros en bloque de fórmula (I):



en la cual x, y y z son número enteros tales que x+z equivale de 2 a 100 e y equivale de 14 a 60, y sus mezclas, y más particularmente entre los copolímeros en bloque de fórmula (I) con un HLB que va de 2 a 16.

10 Estos copolímeros en bloque pueden ser particularmente elegidos entre los poloxameros y particularmente entre el Poloxamer 231 tal como el producto comercializado por la Sociedad ICI bajo la denominación Pluronic L81 de fórmula (I) con x=z=6, y=39 (HLB 2); el Poloxamer 282 tal como el producto comercializado por la Sociedad ICI bajo la denominación Pluronic L92 de fórmula (I) con x=z=10, y=47 (HLB 6); y el Poloxamer 124 tal como el producto comercializado por la Sociedad ICI bajo la denominación Pluronic L44 de fórmula (I) con x=z=11, y=21 (HLB 16).

Entre los lípidos anfífilos no iónicos, se prefieren utilizar:

- 20 - el isoestearato de polietilenglicol (8 moles de óxido de etileno),
- el isoestearato de diglicerilo,
- el monolaurato y el mono o diestearato de poliglicerol que comprende 10 unidades de glicerol,
- 25 - el olerato de sorbitano,
- el isoestearato de sorbitano,

Los lípidos anfífilos aniónicos de la invención son particularmente elegidos entre:

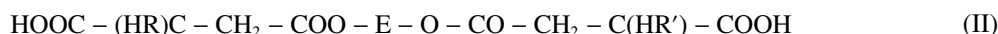
- 30 - Los citratos de alquiléter
- Los alquenil succinatos alcoxilados
- 35 - Los alquenil succinatos de glucosa alcoxilados
- Los alquenil succinatos de metilglucosa alcoxilados.

Los citratos de alquiléter utilizables como agentes tensioactivos en la nanoemulsión según la invención pueden ser elegidos particularmente entre el grupo que comprende los monoésteres, diésteres o triésteres formados por el ácido cítrico y al menos un alcohol graso oxietileno, que comprende una cadena alquilo lineal o ramificada, saturada o no saturada, que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, y que comprende de 3 a 9 grupos etoxilados, y sus mezclas. Se puede, en efecto, utilizar una mezcla de uno o varios de estos citratos en la nanoemulsión de la invención.

45 Estos citratos pueden ser por ejemplo elegidos entre los mono-, di- y tri-ésteres de ácido cítrico y de alcohol láurico etoxilado, incluyendo de 3 a 9 grupos etoxilados, comercializados por la Sociedad Witco bajo la denominación Witconol EC, en particular el Witconol EC 2129 que es mayoritariamente un dilaureth-9 citrato, y el Witconol EC 3129 que es mayoritariamente un trilaureth-9 citrato.

50 Los citratos de alquiléter, utilizados como agentes tensioactivos son de preferencia utilizados en forma neutralizada a un pH de aproximadamente 7, siendo el agente de neutralización elegido entre las bases inorgánicas tales como la sosa, la potasa, el amoníaco, y las bases orgánicas tales como la mono-, di- y tri-etanolamina, la 1,3-aminometilpropanodiol, la N-metilglucamina, los ácidos aminados básicos como la arginina y la lisina, y sus mezclas.

55 Las alquenil succinatos utilizables como agente tensioactivo en la nanoemulsión de la invención son particularmente derivados etoxilados y/o propoxilados y son de preferencia elegidos entre los compuestos de fórmulas (I) o (II):



65 en las cuales:

- los radicales R y R' son elegidos entre los radicales alquenilo, lineales o ramificados, que comprenden de 6 a 22 átomos de carbono,

ES 2 272 246 T3

- E es elegido entre las cadenas oxietilenadas de fórmula $(C_2H_4O)_n$ en la cual n equivale de 2 a 100, las cadenas oxipropilenadas de fórmula $(C_3H_6O)_n$ en la cual n' equivale de 2 a 100, los copolímeros estadísticos o secuenciados que comprenden cadenas oxietilenadas de fórmula $(C_2H_4O)_n$ y cadenas oxipropilenadas de fórmula $(C_3H_6O)_n$ tales que la suma de n y n' equivalga de 2 a 100, comprendiendo los grupos glucosos oxietilenados y/u oxipropilenados por término medio de 4 a 100 unidades oxietilenadas y/u oxipropilenadas repartidas en el conjunto de funciones hidroxilo, los grupos metil glucosos oxietilenados y/u oxipropilenados que comprenden por término medio de 4 a 100 unidades oxietilenadas y/u oxipropilenadas repartidas en el conjunto de funciones hidroxilo.

En las fórmulas (I) y (II), n y n' son valores medios y no son por consiguiente forzosamente números enteros. Se elige ventajosamente para n un valor que oscila entre 5 y 60 y aún más preferentemente entre 10 y 30.

Ventajosamente, el radical R y/o R' es elegido entre los radicales alqueno lineales que comprenden de 8 a 22 y de preferencia de 14 a 22 átomos de carbono. Puede tratarse por ejemplo del radical hexadecenilo que comprende 16 átomos de carbono o del radical octadecenilo que comprende 18 átomos de carbono.

Los compuestos de fórmula (I) y (II) descritos anteriormente en los cuales E es elegido entre las cadenas oxietilenadas, las cadenas oxipropilenadas y los copolímeros que comprenden cadenas oxietilenadas y cadenas oxipropilenadas, pueden prepararse conforme a la descripción que se facilita en los documentos WO-A-94/00508, EP-A-107199 y GB-A-2131820 incorporados aquí para referencia.

La función ácido -COOH de los agentes tensioactivos de fórmulas (I) y (II) se encuentra en general en la nanoemulsión de la invención, en forma neutralizada por un agente de neutralización, siendo el agente de neutralización elegido por ejemplo entre las bases inorgánicas tales como la sosa, la potasa, el amoníaco, y las bases orgánicas tales como la mono-, di- y tri-etanolamina, la 1,3-aminometilpropanodiol, la N-metil-glucamina, los ácidos aminados básicos como la arginina y la lisina, y sus mezclas.

A título de ejemplo de agente tensioactivo utilizable en la nanoemulsión de la invención, se puede citar el hexadecenil succinato 18 OE (compuesto de fórmula I con R=hexadecenilo, $E=(C_2H_4O)_n$, n=18), el hexadecenil succinato 45 OE (compuesto de fórmula I con R=hexadecenilo, $E=(C_2H_4O)_n$, n=45), el dihexadecenil succinato 18 OE (compuesto de fórmula II con $R=R'$ =hexadecenil, $E=C_2H_4O)_n$, n=18), el dihexadecenil succinato de glucosa 10 OE (compuesto de fórmula II con $R=R'$ =hexadecenil, E=glucosa oxietilenado que comprende 10 grupos oxetilenados), el dihexadecenil succinato de glucosa 20 OE (compuesto de fórmula II con $R=R'$ =hexadecenil, E=glucosa oxietilenado que comprende 20 grupos oxietilenados), el dioctadecenil-succinato de metil glucosa 20 OE (compuesto de fórmula II con $R=R'$ =octadecenil, E= metil glucosa oxietilenado que comprende 20 grupos oxietilenados), y sus mezclas.

Según su carácter más hidrófilo o más lipófilo, el lípido anfífilo no iónico o aniónico puede ser introducido en la fase acuosa o en la fase aceitosa de la nanoemulsión.

La cantidad de lípido anfífilo no iónico o aniónico en la nanoemulsión de la invención puede oscilar por ejemplo de 0,2 a 15% en peso y de preferencia de 1 a 8% en peso con relación al peso total de la nanoemulsión.

La relación en peso de la cantidad de la fase aceitosa sobre la cantidad de agente tensioactivo oscila entre 1 y 10 y, de preferencia, entre 1,2 y 10, particularmente entre 1,5 y 6 y aún más particularmente entre 2 y 5. Se entiende aquí por "cantidad de fase aceitosa" la cantidad total de los constituyentes de esta fase sin incluir la cantidad de lípido anfífilo no iónico o aniónico.

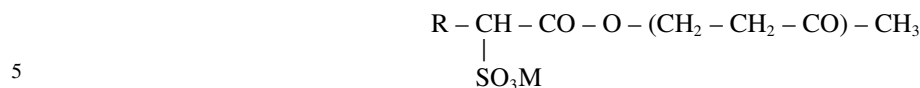
Según una forma particular de realización de la invención, la nanoemulsión de la invención contiene además uno o varios lípidos anfífilos iónicos adicionales diferentes de los descritos anteriormente. Su aporte, como aditivo, tiene particularmente por objeto mejorar aún la estabilidad de la dispersión.

Los lípidos anfífilos iónicos adicionales que pueden ser utilizados en las nanoemulsiones de la invención son elegidos de preferencia entre el grupo formado por los lípidos anfífilos y los agentes tensioactivos aniónicos seleccionados entre:

- las sales alcalinas del dicetil- y del dimiristilfosfato;
- las sales alcalinas del colesterol sulfato;
- las sales alcalinas del colesterol fosfato;
- los lipoaminoácidos y sus sales tales como los acilglutamatos mono- y di-sódicos como la sal disódica del ácido N-estearoil L-glutámico comercializado bajo la denominación Acylglutamate HS21 por la Sociedad AJINOMOTO;
- las sales de sodio del ácido fosfatídico;
- los fosfolípidos

ES 2 272 246 T3

- los derivados alquilsulfónicos particularmente de fórmula:

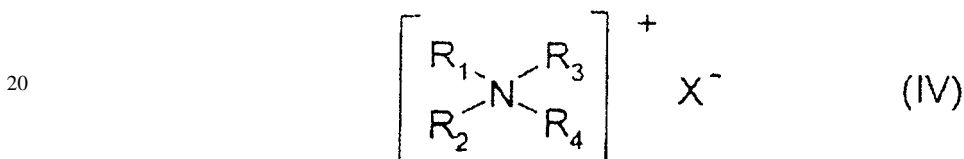


en la cual R representa radicales alquilo de C₁₆-C₂₂, en particular los radicales C₁₆H₃₃ y C₁₈H₃₇ tomados en mezcla o por separado y M es un metal alcalino o alcalinotérreo tal como el sodio.

Los lípidos anfífilos catiónicos, que pueden ser utilizados en las nanoemulsiones de la invención, son elegidos, de preferencia, entre el grupo formado por las sales de amonio cuaternario, las aminas grasas y sus sales.

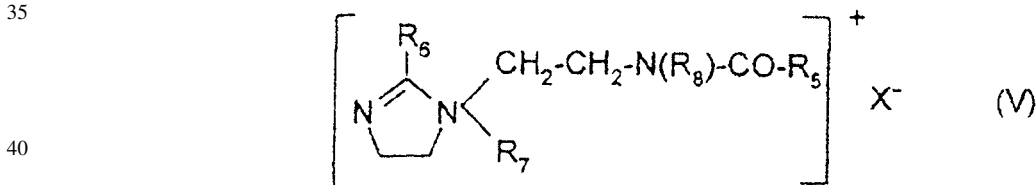
Las sales de amonio cuaternarias son por ejemplo:

- las que presentan la fórmula general (IV) siguiente:



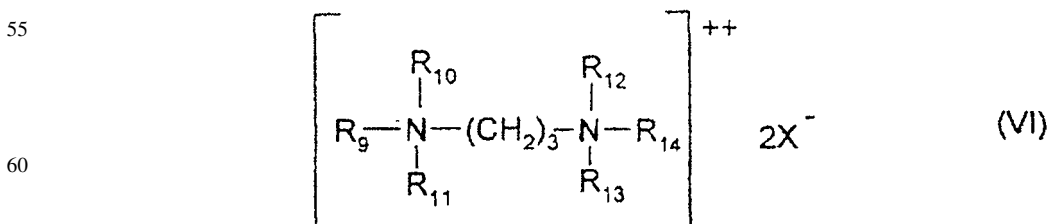
en la cual los radicales R₁ a R₄, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alifático, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, o un radical aromático tal como arilo o alquilarilo. Los radicales alifáticos pueden comprender heteroátomos tales como particularmente el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, los halógenos. Los radicales alifáticos son por ejemplo elegidos entre los radicales alquilo, alcoxi, alquilamida, polioxialquilen (C₂-C₆), alquilamida, alquil(C₁₂-C₂₂) alquilo(C₂-C₆), alquil(C₁₂-C₂₂)acetato, hidroxialquilo, que comprenden aproximadamente de 1 a 30 átomos de carbono; X es un anión seleccionado entre el grupo de los halogenuros, fosfatos, acetatos, lactatos, alquil(C₂-C₆)sulfatos, alquil-ó-alquilarilasulfonatos,

- las sales de amonio cuaternario de imidazolinio, como por ejemplo el de la fórmula (V) siguiente:



en la cual R₅ representa un radical alquenoilo o alquilo que comprende de 8 a 30 átomos de carbono por ejemplo derivados de los ácidos grasos del sebo, R₆ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ o un radical alquenoilo o alquilo que comprende de 8 a 30 átomos de carbono, R₇ representa un radical alquilo de C₁-C₄, R₈ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, X es un anión seleccionado entre el grupo de los halogenuros, fosfatos, acetatos, lactatos, alquilsulfatos, alquil-ó-alquilarilsulfonatos. De preferencia, R₅ y R₆ designan una mezcla de radicales alquenoilo o alquilo que comprenden de 12 a 21 átomos de carbono por ejemplo derivados de los ácidos grasos del sebo, R₇ designa metilo, R₈ designa hidrógeno. Un producto de este tipo es por ejemplo comercializado bajo la denominación "REWOQUAT W75" por la Sociedad REWO,

- las sales de diamonio cuaternario de fórmula (VI):



en la cual R₉ designa un radical alifático que comprende aproximadamente de 16 a 30 átomos de carbono, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ y R₁₄, idénticos o diferentes son elegidos entre el hidrógeno o un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y X es un anión seleccionado entre el grupo de los halogenuros, acetatos, fosfatos, nitratos y metilsulfatos. Tales sales de diamonio cuaternario comprenden particularmente el dicloruro de propanosebo diamonio.

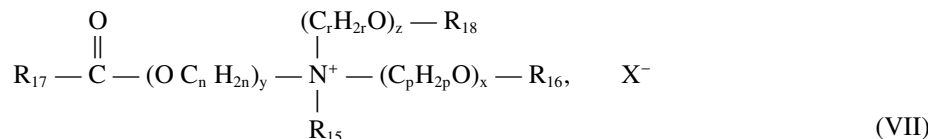
ES 2 272 246 T3

- las sales de amonio cuaternario que contienen al menos una función éster

Las sales de amonio cuaternario que contienen al menos una función éster utilizables según la invención son por ejemplo las de fórmula (VII) siguiente:

5

10



en la cual:

15

- R_{15} es elegido entre los radicales alquilo de C_1 - C_6 y los radicales hidroxialquilo o dihidroxialquilo de C_1 - C_6 ;

- R_{16} es elegido entre:

20

- el radical $\text{R}_{19} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} -$

- los radicales R_{20} hidrocarbonados de C_1 - C_{22} lineales o ramificados, saturados o insaturados,

25

- el átomo de hidrógeno,

- R_{18} es elegido entre:

30

- el radical $\text{R}_{21} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} -$

- los radicales R_{22} hidrocarbonados de C_1 - C_6 lineales o ramificados, saturados o insaturados,

35

- el átomo de hidrógeno,

- R_{17} , R_{19} y R_{21} , idénticos o diferentes, son elegidos entre los radicales hidrocarbonados de C_7 - C_{21} , lineales o ramificados, saturados o insaturados;

40

- n, p y r, idénticos o diferentes, son números enteros que valen de 2 a 6;

- y es un número entero que vale de 1 a 10;

45

- x y z, idénticos o diferentes, son números enteros que valen de 0 a 10;

- X^- es un anión sencillo o complejo, orgánico o inorgánico;

50

con la condición de que la suma de x + y + z equivalga de 1 a 15, que cuando x equivale a 0 entonces R_{16} designa R_{20} y que cuando z equivalga a 0 entonces R_{18} designa R_{22} .

Los radicales alquilo R_{15} pueden ser lineales o ramificados y más particularmente lineales.

55

De preferencia R_{15} designa un radical metilo, etilo, hidroxietilo o dihidroxipropilo y más particularmente un radical metilo o etilo.

Ventajosamente, la suma x + y + z equivale de 1 a 10.

60

Cuando R_{16} es un radical R_{20} hidrocarbonado, puede ser largo y tener de 12 a 22 átomos de carbono o corto y tener de 1 a 3 átomos de carbono.

Cuando R_{18} es un radical R_{22} hidrocarbonado, tiene de preferencia de 1 a 3 átomos de carbono.

65

Ventajosamente, R_{17} , R_{19} y R_{21} , idénticos o diferentes, son elegidos entre los radicales hidrocarbonados de C_{11} - C_{21} , lineales o ramificados, saturados o insaturados, y más particularmente entre los radicales alquilo y alqueno de C_{11} - C_{21} , lineales o ramificados, saturados o insaturados.

De preferencia, x y z, idénticos o diferentes, equivalen a 0 ó 1.

ES 2 272 246 T3

Ventajosamente, y es igual a 1.

De preferencia, n, p y r, idénticos o diferentes, equivalen a 2 ó 3 y aún más particularmente son iguales a 2.

5 El anión es de preferencia un halogenuro (cloruro, bromuro o yoduro) o un alquilsulfato más particularmente metilsulfato. Se puede sin embargo utilizar el metanosulfonato, el fosfato, el nitrato, el tosilato, un anión derivado de ácido orgánico tal como el acetato o el lactato o cualquier otro anión compatible con el amonio de función éster.

El anión X⁻ es también más particularmente el cloruro o el metilsulfato.

10

Se utilizan más particularmente las sales de amonio de fórmula (VII) en la cual:

- R₁₅ designa un radical metilo o etilo,

15

- x e y son iguales a 1;

- z es igual a 0 ó 1;

20

- n, p y r son iguales a 2;

- R₁₆ es elegido entre:

25

- el radical $R_{19} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} -$

- los radicales metilo, etilo o hidrocarbonados de C₁₄-C₂₂

- el átomo de hidrógeno;

30

- R₁₈ es elegido entre:

35

- el radical $R_{21} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} -$

- el átomo de hidrógeno;

40

- R₁₇, R₁₉ y R₂₁, idénticos o diferentes, son elegidos entre los radicales hidrocarbonados de C₁₃-C₁₇, lineales o ramificados, saturados o insaturados y de preferencia entre los radicales alquilo y alquenilo de C₁₃-C₁₇, lineales o ramificados, saturados o insaturados.

Ventajosamente, los radicales hidrocarbonados son lineales.

45

Se pueden citar por ejemplo los compuestos de fórmula (VII) tales como las sales (cloruro o metilsulfato particularmente) de diaciloxietil dimetil amonio, de diaciloxietil hidroxietil metil amonio, de monoaciloxietil dihidroxietil metil amonio, de triaciloxietil metil amonio, de monoaciloxietil hidroxietil dimetil amonio y sus mezclas. Los radicales acilos tienen de preferencia de 14 a 18 átomos de carbono y provienen más particularmente de un aceite vegetal como el aceite de palma o de girasol. Cuando el compuesto contiene varios radicales acilos, estos últimos pueden ser

50

Estos productos se obtienen por ejemplo por esterificación directa de la trietanolamina, de la triisopropanolamina, de alquildietanolamina o de alquildiisopropanolamina eventualmente oxialquiladas sobre ácidos grasos o sobre mezclas de ácidos grasos de origen vegetal o animal o por transesterificación de sus ésteres metílicos. Esta esterificación es seguida de una cuaternización con la ayuda de un agente alquilante tal como un halogenuro de alquilo (metilo o etilo de preferencia), un sulfato de dialquilo (metilo o etilo de preferencia), el metanosulfonato de metilo, el paratoluensulfonato de metilo, el clorhidrato del glicol o del glicerol.

55

60

Tales compuestos son por ejemplo comercializados bajo las denominaciones DEHYQUART por la Sociedad HENKEL, STEPANQUAT por la Sociedad STEPAN, NOXAMIUM por la Sociedad CECA, REWOQUAT WE 18 por la Sociedad REWO-WITCO.

65

La composición según la invención contiene de preferencia una mezcla de sales de mono, di y triéster de amonio cuaternario con una mayoría en peso de sales de diéster.

Como mezcla de sales de amonio, se puede utilizar por ejemplo la mezcla que contiene de un 15 a un 30% en peso de metilsulfato de aciloxietil dihidroxietil metil amonio, de un 45 a un 60% de metilsulfato de diaciloxietil hidroxietil

ES 2 272 246 T3

metil amonio y de un 15 a un 30% de metilsulfato de triaciloxietil metil amonio, teniendo los radicales acilo de 14 a 18 átomos de carbono y procedentes de aceite de palma eventualmente parcialmente hidrogenado.

5 Se pueden también utilizar las sales de amonio que contienen al menos una función éster descritas en las patentes US-A-4874554 y US-A-4137180.

Entre las sales de amonio cuaternario de fórmula (IV) se prefieren, por una parte, los cloruros de tetraalquilamonio como por ejemplo los cloruros de dialquildimetilamonio o de alquiltrimetilamonio, en los cuales el radical alquilo comprende aproximadamente de 12 a 22 átomos de carbono, en particular los cloruros de beheniltrimetilamonio, de diestearildimetilamonio, de cetiltrimetilamonio, de bencil dimetil estearil amonio o también, por otro lado, el cloruro de estearamidopropildimetil (miristil acetato) amonio comercializado bajo la denominación "CERAPHYL 70" por la Sociedad VAN DYK.

15 Según la invención, el cloruro de beheniltrimetilamonio es la sal de amonio cuaternario la más particularmente preferida.

Cuando la nanoemulsión contiene uno o varios lípidos anfífilos adicionales catiónicos o aniónicos, están presentes en las nanoemulsiones de la invención, de preferencia, en concentraciones que van de 0,01 a 10% en peso con relación al peso total de la nanoemulsión y más particularmente de un 0,2 a un 5% en peso.

20 Los aceites que pueden ser utilizados en las nanoemulsiones de la invención son elegidos preferentemente entre el grupo formado por:

- 25 - los aceites animales o vegetales formados por ésteres de ácidos grasos y de polioles, en particular los triglicéridos líquidos, por ejemplo los aceites de girasol, de maíz, de soja, de aguacate, de jojoba, de calabaza, de pepitas de uva, de sésamo, de avellana, los aceites de pescado, el tricaprocaprilato de glicerol, o los aceites vegetales o animales de fórmula R_9COOR_{10} en la cual R_9 representa el resto de un ácido graso superior que comprende de 7 a 29 átomos de carbono y R_{10} representa una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que contiene de 3 a 30 átomos de carbono en particular alquilo o alqueno, por ejemplo, el aceite de Purcellin o la cera líquida de jojoba;
- 30 - aceites esenciales naturales o sintéticos tales como, por ejemplo, los aceites de eucalipto, de lavanda híbrida, espliego, vetiver, litsea cubeba, limón, sándalo, romero, manzanilla, ajedrea, nuez moscada, canela, hisopo, alcaravea, naranja, geraniol, enebro, y bergamota;
- 35 - los aceites de síntesis
- los aceites minerales tales como el hexadecano y el aceite de parafina;
- 40 - los aceites halogenados, particularmente fluorocarburos tales como fluoraminas por ejemplo la perfluorotributilamina, hidrocarburos fluorados, por ejemplo el perfluorodecahidronaftaleno, fluoroésteres y fluoroéteres;
- 45 - los ésteres de ácido mineral y de un alcohol;
- los ésteres de ácidos carboxílicos líquidos;
- las siliconas volátiles o no volátiles.

50 Los aceites de silicona volátiles o no volátiles son de preferencia utilizados en mezcla con otro aceite no siliconado (es decir que no contenga átomo de silicio)). Cuando se utilizan, los aceites de silicona representan de preferencia de un 5 a un 50% en peso del peso total de aceites.

Los aceites de síntesis son particularmente las poliolefinas en particular las poli- α -olefinas y más particularmente:

- 55 - de tipo polibuteno, hidrogenado o no, y de preferencia poliisobuteno, hidrogenado o no.

Se utilizan de preferencia los oligómeros de isobutileno de peso molecular inferior a 1000 y sus mezclas con poliisobutilenos de peso molecular superior a 1000 y de preferencia comprendido entre 1000 y 15000.

60 Los ésteres de ácidos carboxílicos líquidos pueden ser mono, di, tri o tetracarboxílicos. El número total de carbono de los ésteres es generalmente superior o igual a 10 y de preferencia inferior a 100 y más particularmente inferior a 80.

65 Los ésteres de ácidos monocarboxílicos son particularmente los monoésteres de ácidos alifáticos saturados o insaturados, lineales o ramificados de C_1-C_{26} y de alcoholes alifáticos saturados o insaturados, lineales o ramificados de C_1-C_{26} , siendo el número total de átomos de carbono de los ésteres generalmente superior o igual a 10.

ES 2 272 246 T3

Se pueden igualmente utilizar los ésteres de ácidos di o tricarbóxicos de C₄-C₂₂ y de alcoholes de C₁-C₂₂ y los ésteres de ácidos mono di o tricarbóxicos y de alcoholes di, tri, tetra o pentahidroxi de C₂-C₂₆.

Entre los ésteres citados anteriormente, se prefieren utilizar el palmitato de etilo, el palmitato de isopropilo, el palmitato de 2-etil hexilo, el palmitato de 2-octildecilo, los miristatos de alquilo tales como el miristato de isopropilo, de butilo, de cetilo, de 2-octildodecilo, el estearato de hexilo, el estearato de butilo, el estearato de isobutilo; el malato de dioctilo, el laurato de hexilo, el laurato de 2-hexildecilo y el isononanoato de isononilo, el octanoato de cetilo.

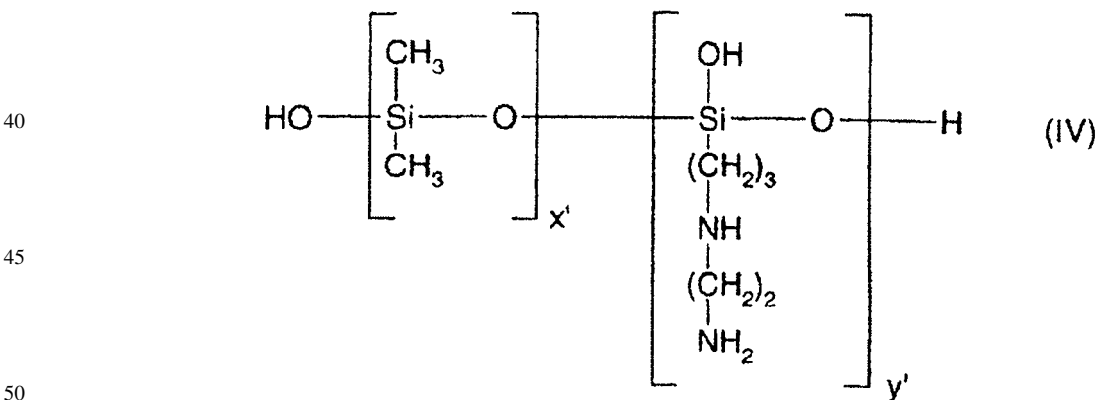
Las nanoemulsiones conformes a la invención comprenden una cantidad de aceite que va de preferencia, de 2 a 40% en peso con relación al peso total de la emulsión y más particularmente de 4 a 30% en peso y preferentemente de 8 a 20% en peso.

Según un modo de realización preferido en particular para las composiciones capilares, las composiciones según la invención comprenden además al menos una silicona aminada.

En todo lo que sigue o lo que precede, se entiende designar por silicona o polisiloxano, en conformidad con la aceptación general, todo polímero u oligómero organosiliciado de estructura lineal o cíclica, ramificada o reticulada, de peso molecular variable, obtenidos por polimerización y/o policondensación de silanos adecuadamente funcionalizados, y constituidos esencialmente por una repetición de unidades principales en las cuales los átomos de silicio están unidos entre sí por átomos de oxígeno (enlace siloxano ≡Si-O-Si≡), estando los radicales hidrocarbonados eventualmente sustituidos directamente unidos por mediación de un átomo de carbono sobre los indicados átomos de silicio. Los radicales hidrocarbonados más corrientes son los radicales alquilo particularmente de C₁-C₁₀ y en particular metilo, los radicales fluoroalquilo, los radicales arilo y en particular fenilo, y los radicales alqueno y en particular vinilo; otros tipos de radicales susceptibles de ser unidos bien sea directamente, o por mediación de un radical hidrocarbonado, a la cadena siloxánica son particularmente el hidrógeno, los halógenos y en particular el cloro, el bromo, o el flúor, los tioles, los radicales alcoxi, los radicales polioxialquilenos (o poliéteres) en particular polioxietileno y/o polioxipropileno, los radicales hidroxilo o hidroxialquilo, los grupos amidas, los radicales aciloxi o aciloxialquilo, grupos anfóteros o betaínicos, grupos aniónicos tales como carboxilatos, tioglicolatos, sulfosuccinatos, tiosulfatos, fosfatos y sulfatos, no siendo esta lista bien entendido en modo alguno limitativa (siliconas denominadas "organomodificadas").

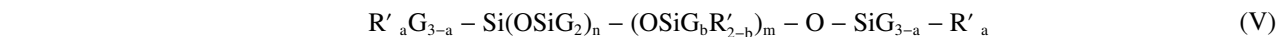
Según la invención, se designa por silicona aminada toda silicona que comprende al menos una amina primaria, secundaria, terciaria o un grupo amonio cuaternario. Se pueden así citar:

(a) los polisiloxanos denominados en el diccionario CTFA "amodimeticona" y que responden a la fórmula:



en la cual x' e y' son números enteros que dependen del peso molecular, generalmente tales que el indicado peso molecular medio en peso se encuentre comprendido entre 5 000 y 500 000 aproximadamente;

(b) las siliconas aminadas que responden a la fórmula:



en la cual:

G es un átomo de hidrógeno, o un grupo fenilo, OH, o alquilo de C₁-C₈, por ejemplo metilo,

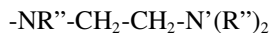
a designa el número 0 ó un número entero de 1 a 3, en particular 0,

b designa 0 ó 1, y en particular 1,

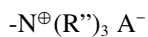
ES 2 272 246 T3

m y n son números tales que la suma (n + m) puede variar particularmente de 1 a 2 000 y en particular de 50 a 150, pudiendo n designar un número de 0 a 1 999 y particularmente de 49 a 149 y pudiendo m designar un número de 1 a 2 000, y particularmente de 1 a 10;

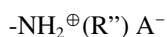
5 R' es un radical monovalente de fórmula $-C_qH_{2q}L$ en la cual q es un número de 2 a 8 y L es un grupo aminado eventualmente cuaternizado seleccionado entre los grupos:



10 -N(R'')₂

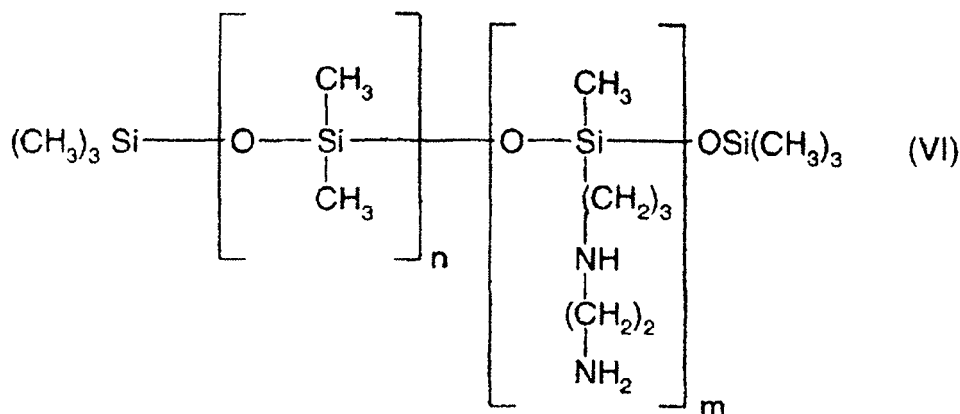


15 -NH[⊕](R'')₂ A⁻



20 en los cuales R'' puede designar hidrógeno, fenilo, bencilo, o un radical hidrocarbonado saturado monovalente, por ejemplo un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y A⁻ representa un ión halogenuro tal como por ejemplo fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro.

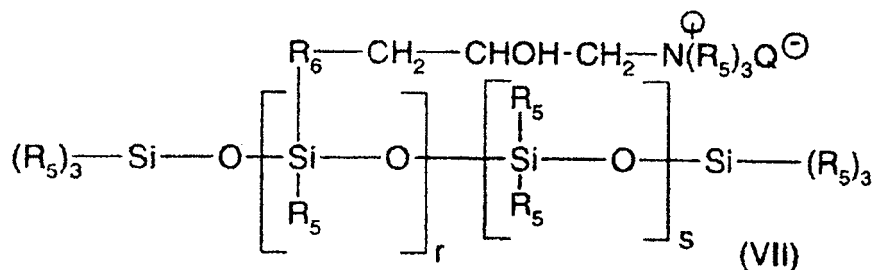
25 Un producto correspondiente a esta definición es la silicona denominada "trimetilsililamodimeticona", que responde a la fórmula:



en la cual n y m tienen los significados dados anteriormente (véase fórmula V).

Tales polímeros se describen por ejemplo en la solicitud de patente EP-A-95238.

(c) las siliconas aminadas que responden a la fórmula:



en la cual

65 R₅ representa un radical hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, y en particular un radical alquilo de C₁-C₁₈, o alqueniilo de C₂-C₁₈, por ejemplo metilo;

R₆ representa un radical hidrocarbonado divalente, particularmente un radical alquilenilo de C₁-C₁₈ o un radical alquilenoxi divalente de C₁-C₁₈, por ejemplo de C₁-C₈ unido al Si por un enlace SiC;

ES 2 272 246 T3

Q^- es un anión tal como un ión halogenuro, particularmente cloruro o una sal de ácido orgánico (acetato...);

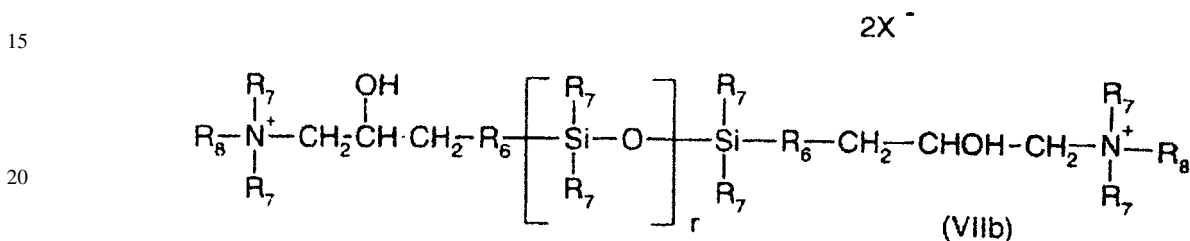
r representa un valor estadístico medio de 2 a 20 y en particular de 2 a 8;

5 s representa un valor estadístico medio de 20 a 200 y en particular de 20 a 50.

Tales siliconas aminadas se describen más particularmente en la patente US 4 185 087.

10 Una silicona que entra en esta clase es la silicona comercializada por la Sociedad Unión Carbide bajo la denominación "Ucar Silicone ALE 56".

d) las siliconas amonio cuaternario de fórmula:



25 en la cual

R_7 , idénticos o diferentes, representan un radical hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, y en particular un radical alquilo de C_1-C_{18} , un radical alqueno de C_2-C_{18} o un ciclo que comprende 5 ó 6 átomos de carbono, por ejemplo metilo;

30 R_6 representa un radical hidrocarbonado divalente, particularmente un radical alqueno de C_1-C_{18} o un radical alqueno divalente de C_1-C_{18} , por ejemplo de C_1-C_8 , unido al Si por un enlace SiC;

35 R_8 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, y en particular un radical alquilo de C_1-C_{18} , un radical alqueno de C_2-C_{18} , un radical $-R_6-NHCOR_7$;

X^- es un anión tal como un ión halogenuro, particularmente cloruro o una sal de ácido orgánico (acetato...);

40 r representa un valor estadístico medio de 2 a 200 y en particular de 5 a 100.

Estas siliconas se describen por ejemplo en la solicitud EP-A-0530974.

45 Siliconas que entran en esta clase son las siliconas comercializadas por la Sociedad GOLDSCHMIDT bajo las denominaciones ABIL QUAT 3270, ABIL QUAT 3272, ABIL QUAT 3474.

Según la invención, las siliconas aminadas pueden presentarse en formas de aceite, de soluciones acuosas, alcohólicas o hidroalcohólicas, en forma de dispersión o de emulsión.

50 Una forma de realización particularmente interesante es su utilización en forma de emulsiones en particular en forma de microemulsiones o de nanoemulsiones.

55 Se puede utilizar por ejemplo el producto comercializado bajo la denominación "Emulsion Cationique DC 929" por la Sociedad Dow Corning que comprende, además de la amodimeticona, un agente de superficie catiónica derivados de los ácidos grasos del sebo denominado Tallowtrimonium (CTFA), en asociación con un agente de superficie no iónico conocido bajo la denominación "Nonoxinol 10".

60 Se puede igualmente utilizar por ejemplo el producto comercializado bajo la denominación "Emulsion Cationique DC 939" por la Sociedad Dow Corning que comprende, además de la amodimeticona, un agente de superficie catiónico el cloruro de trimetil cetil amonio en asociación con un agente de superficie no iónico el trideceth-12.

65 Otro producto comercializable según la invención es el producto comercializado bajo la denominación "Dow Corning Q2 7224" por la Sociedad Dow Corning que comprende en asociación la trimetilsililamodimeticona de fórmula (IV), un agente de superficie no iónico de fórmula: $C_8H_{17}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_n-OH$ donde $n = 40$ denominado también octoxinol-40, otro agente de superficie no iónico de fórmula: $C_{12}H_{25}-(OCH_2-CH_2)_n-OH$ donde $n = 6$ también llamado isolareth-6, y glicol.

ES 2 272 246 T3

Ventajosamente, la silicona aminada está presente a una concentración comprendida entre 0,05 y 10% en peso con relación al peso total de la emulsión, de preferencia entre 0,1 y 5% en peso y más particularmente de 0,3 a 3% en peso.

5 Las emulsiones conformes a la presente invención pueden contener disolventes particularmente para mejorar, si es necesario, la transparencia de la formulación.

Estos disolventes son elegidos de preferencia entre el grupo formado por:

- 10 - los alcoholes inferiores de C₁-C₈ tales como el etanol;
- los glicoles tales como la glicerina, el propilenglicol, el 1,3-butilenglicol, el dipropilenglicol, los polietilenglicoles que comprenden de 4 a 16 unidades de óxido de etileno y de preferencia de 8 a 12.

15 Los disolventes tales como los citados anteriormente están presentes en las emulsiones de la invención en concentraciones que van, de preferencia, de 0,01 a 30% en peso con relación al peso total de la emulsión.

Además, la utilización de los alcoholes tales como se han definido anteriormente, a concentraciones superiores o iguales al 5% en peso y de preferencia superior al 15%, permite obtener emulsiones sin conservante.

20 Las emulsiones de la invención pueden contener agentes activos hidrosolubles o liposolubles, con una actividad cosmética o dermofarmacéutica. Los agentes activos liposolubles se encuentra en los glóbulos aceitosos de la emulsión, mientras que los agentes activos hidrosolubles se encuentran en la fase acuosa de la emulsión. Se pueden citar, a título de ejemplos de agente activo, las vitaminas y sus derivados tales como la vitamina E, el acetato de vitamina E, la vitamina C y sus ésteres, las vitaminas B, la vitamina A alcohol o retinol, la vitamina A ácido o ácido retinóico y sus derivados, las provitaminas tales como el pantenol, el palmitato de vitamina A, la niacinamida, el ergocalciferol, los anti-oxidantes, los aceites esenciales, los humectadores, los filtros solares siliconados o no, agentes conservantes, secuestrantes, suavizantes, colorantes, agentes modificadores de viscosidad, agentes modificadores de espuma, estabilizadores de espuma, agentes nacarantes, pigmentos, agentes hidratantes, agentes antipeliculares, agentes anti-seborréicos, proteínas, ceramidas, pseudoceramidas, ácidos grasos de cadenas lineales o ramificadas de C₁₆-C₄₀ tales como el ácido 18-metil eicosanóico, plastificantes, hidroxiaácidos, electrolitos, polímeros en particular catiónicos y perfumes.

30 Los glóbulos de aceite de las emulsiones de la invención, tienen de preferencia una tamaño medio que va de 20 a 150 nm, más preferentemente de 30 a 100 nm y aún más particularmente de 40 a 80 nm.

35 Las nanoemulsiones según la invención tienen generalmente un aspecto transparente a azulado. Su transparencia se mide por un coeficiente de transmitancia de 600 nm que van de 10 a 90% o bien por una turbidez que va de 60 a 600 NTU y de preferencia de 70 a 400 NTU, turbidez medida en el turbidímetro portátil HACH - Modelo 2100 P.

40 Las nanoemulsiones de la invención pueden ser obtenidas por un procedimiento, caracterizado por el hecho de que mezcla la fase acuosa y la fase aceitosa, bajo agitación viva, a una temperatura ambiente inferior a 45°C luego se realiza una homogeneización a presión elevada a una presión superior a 5.10⁷ Pa y de preferencia que oscila entre 6.10⁷ y 18.10⁷ Pa. Un procedimiento de este tipo permite realizar, a temperatura ambiente, nanoemulsiones compatibles con compuestos activos termosensibles, y que pueden contener cantidades importantes de aceites y particularmente perfumes que incluyen cuerpos grasos, sin desnaturalizarlos.

Otro objeto de la invención consiste en una composición de uso tópico tal como una composición cosmética o dermofarmacéutica, caracterizada por el hecho de que está constituida por una nanoemulsión tal como la definida anteriormente o que comprende una nanoemulsión de este tipo.

50 Las composiciones conformes a la invención pueden utilizarse para el lavado, la limpieza y el desmaquillaje de las materias queratínicas tales como los cabellos, la piel, las pestañas, las cejas, las uñas, las mucosas.

55 Las composiciones de la invención pueden más particularmente presentarse en forma de champúes, para después del lavado con champú de aclarado o no, de composiciones para permanente, desrizado, coloración o decoloración, o también en forma de composiciones para aplicar antes o después de una coloración, una decoloración, una permanente o un desrizado o también entre las dos etapas de una permanente o de un desrizado.

60 Las composiciones pueden ser igualmente lociones de marcado, lociones para el marcado con cepillo, composiciones de fijación (lacas) y de peinado tales como por ejemplo geles o espumas. Las lociones pueden acondicionarse bajo diversas formas particularmente en vaporizadores, atomizadores o en recipientes aerosoles con el fin de asegurar una aplicación de la composición en forma vaporizada o en forma de espuma. Tales formas de acondicionamiento se indican, por ejemplo, cuando se desea obtener un spray, una laca o una espuma para la fijación o el tratamiento de los cabellos.

65 Cuando la composición según la invención se acondiciona en forma de aerosol con miras a obtener una laca o una espuma aerosol, comprende al menos un agente propulsor que puede ser elegido entre los hidrocarburos volátiles tales como el n-butano, el propano, el isobutano, el pentano, los hidrocarburos clorados y/o fluorados y sus mezclas.

ES 2 272 246 T3

Se puede igualmente utilizar como agente propulsor el gas carbónico, el protóxido de nitrógeno, el dimetiléter, el nitrógeno o el aire comprimido.

5 Las composiciones conformes a la invención pueden utilizarse para el tratamiento y/o el maquillaje de las materias queratínicas tales como los cabellos, la piel del cuerpo y/o de la cara, las pestañas, las cejas, las uñas, las mucosas.

10 Otro objeto de la invención es la utilización de las emulsiones tales como se han definido anteriormente como base de productos de tratamiento y/o de maquillaje y/o desmaquillaje para la piel del cuerpo y/o de la cara y/o el cuero cabelludo y/o los cabellos y/o las uñas y/o las pestañas y/o las cejas y/o las mucosas (por ejemplo los labios), tales como lociones, sueros, leches, cremas, aguas de colonia.

15 Por último, la invención se refiere igualmente a un procedimiento no-terapéutico de tratamiento de la piel, de los cabellos, de las pestañas, cejas, uñas, mucosas o del cuero cabelludo, caracterizado por el hecho de que se aplica sobre la piel, los cabellos, las pestañas, las cejas, las uñas, las mucosas o el cuero cabelludo una nanoemulsión tal como se ha definido anteriormente.

Los ejemplos que siguen, permitirán comprender mejor la invención.

20 Ejemplo

El modo operativo siguiente fue puesto en práctica:

25 - en una primera fase A, se homogeneizaron los lípidos anfífilos no iónicos y catiónicos con el aceite y los agentes activos y adyuvantes lipófilos a una temperatura de aproximadamente 80°C; se dejó enfriar bajo agitación rascante hasta 50°C.

- se añadió entonces el perfume, el conservante la ciclometicona, se continua el enfriamiento hasta 30°C.

30 - en una segunda fase B, se mezcló un 65% del agua y los agentes activos y adyuvantes solubles o dispersables en agua a una temperatura de 20 a 30°C;

- se preparó una tercera fase C que contiene un 35% del agua y el éster de PEG. Se fundió a 80°C y luego se enfrió a 60°C.

35 - luego, se mezclaron las fases A y B con la ayuda de un homogeneizador de turbina, luego se homogeneizó con la ayuda de un homogeneizador a presión elevada del tipo Soavi-Niro a una presión de 1200 bares, en 4 pasadas manteniendo la temperatura del producto por debajo de aproximadamente 35°C.

A temperatura ambiente, se añadió bajo agitación la fase C.

40 Ejemplo 1

Se preparó un producto para después del lavado con champú de aclarado con la composición siguiente:

45 Fase A

- Isoestearato de PEG-400, vendido por la Sociedad UNICHEMA	2 g
- Cloruro de beheniltrimetilamonio al 80% de MA (GENAMIN DDMP de GOLDSCH-MIDT)	2 g (1,6 g MA)
50 - Aceite de aguacate	5,25 g
- Aceite de jojoba	5,25 g
- Perfume	cs
- Conservante	cs
55 - Ciclopentadimetilsiloxano (DC245 de DOW CORNING)	3,5 g

60 Fase B

- Microemulsión de trimetilsililamodimeticona al 20% de MA comercializada bajo la denominación SME 252 por la Sociedad GENERAL ELECTRIC	6 g (1,2 g MA)
- Dipropilenglicol	10 g
65 - Monolaurato de sorbitano oxietilenado en 20 moles de óxido de etileno (TWEEN 20 de ICI)	0,5 g
- Agua desmineralizada	38 g
- Glicerina	5 g

ES 2 272 246 T3

Fase C

- Policondensado que comprende al menos un polietilenglicol de 1 g
- Agua 21 g

Se obtuvo una nanoemulsión cuyo tamaño de los glóbulos de aceite es de aproximadamente 63 nm. Esta composición es estable al almacenado de 2 meses a temperatura ambiente y a 45°C.

La composición presenta una turbidez de 275 NTU y una viscosidad de 7000 mPa.s (cP).

La turbidez se midió en el turbidímetro HACH - Modelo 2100 P a 25°C en unidades NTU (Nephelometric turbidity units). (El aparato se escalonó con formazina).

La viscosidad se midió con un reómetro de tipo Rhéomat 108 con un gradiente de velocidad de 200s⁻¹ a 25°C (móvil 4).

Los cabellos tratados con esta composición son fáciles de desenredar, suaves y brillantes.

Si se sustituye el Aculyl 46 por un 1% de MA en peso de Carbopol Ultrez, se obtiene una composición que no es espesa, que no es transparente (turbidez > 1000 NTU) y que no es estable al almacenado.

Ejemplo 2

Se preparó una nanoemulsión con la composición siguiente:

Fase A

- Isoestearato de PEG 400 4,5%
- Acilglutamato di sódico 0,5%
- Miristato de isopropilo 5%
- Estearato de isocetilo 10%

Fase B

- Dipropilenglicol 10%
- Glicerol 5%
- Agua destilada 45%

Fase C

- Ser-ad FX 1100 (Servo Delden) 0,5%
- Agua destilada 19,5%

Turbidez/Viscosidad 25°C en t=0 sin gelificante: 149 NTU / líquido como agua

Turbidez/Viscosidad 25°C en t=0 150 NTU/17.1 Pa.s (móvil 4)

Turbidez/Viscosidad 25°C en t=1 mes 152 NTU/16.4 Pa.s (móvil 4)

Turbidez/Viscosidad 25°C en t=2 mes 155 NTU/15.4 Pa.s (móvil 4)

(Mediciones de viscosidades realizadas con un reómetro Epprecht 180 a 25°C)

Para este ejemplo, se aprecia una perfecta estabilidad de la turbidez y una buena estabilidad de la viscosidad en un tiempo de 2 meses.

ES 2 272 246 T3

Ejemplos 3, 4, 5 y 6

Se prepararon las composiciones siguientes:

5 Fase A:

	3	4	5	6
10 Isoestearato de PEG 400	4,5%	4,5%	4,5%	4,5%
Acilglutamato di sódico	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Miristato de isopropilo	5%	5%	5%	5%
Estearato de isocetilo	10%	10%	10%	10%

15

Fase B:

20 Dipropilen glicol	10%	10%	10%	10%
Glicerol	5%	5%	5%	5%
Agua destilada	45%	45%	45%	45%

25 Fase C:

30 Rhéolate 205	0,5%	-	-	-
Esafior HM 22	-	0,1%	0,75%	-
Natrosol grado plus 330	-	-	-	0,5%
Agua destilada CSP	100%	100%	100%	100%

35

40

	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Turbidez	177 NTU	201 NTU	377 NTU	362 NTU
Viscosidad en Pa·s	9 (móvil 4)	0,061 (móvil 3)	0,18 (móvil 3)	0,15 (móvil 3)

(Mediciones de viscosidades realizadas con un reómetro Epprecht 180 a 25°C).

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Nanoemulsión aceite-en-agua que comprende una fase aceitosa dispersada en una fase acuosa de la cual los glóbulos de aceite tienen un tamaño medio en número inferior a 150 nm, **caracterizada** por el hecho de que comprende al menos un aceite, al menos un lípido anfílico y al menos un polímero no iónico, que incluye al menos una secuencia hidrófoba y al menos una secuencia hidrófila y porque la relación ponderal de la cantidad de aceite sobre la cantidad de lípido anfílico está comprendida entre 1 y 10.
- 10 2. Nanoemulsión según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la relación ponderal de la cantidad de aceite sobre la cantidad de lípido anfílico oscila entre 1,2 y 10, de preferencia entre 1,5 y 6.
3. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los glóbulos de aceite tienen un tamaño medio que oscila entre 30 y 100 nm.
- 15 4. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el indicado polímero no iónico es hidrosoluble o hidrodispersable.
- 20 5. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el indicado polímero no iónico comprende al menos dos secuencias hidrófobas.
- 25 6. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la o las secuencias son cadenas grasas que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, grupos divalentes alifáticos, grupos divalentes cicloalifáticos, o grupos divalentes aromáticos.
- 30 7. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la o las secuencias hidrófobas son cadenas hidrocarbonadas tales como alquilo, arilalquilo, alquilarilo o alquenilo.
8. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la o las secuencias hidrófilas son elegidas entre un polioxido de etileno, un polisacárido, una poliamida particularmente poliácridamida, un poliéster y sus mezclas.
- 35 9. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el o los enlaces entre secuencia hidrófoba e hidrófila son elegidos entre los enlaces de tipo éster, éter, urea, amida o uretano y sus mezclas.
- 40 10. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la relación (en peso) de la (o las) secuencia(s) hidrófila(s) sobre la (o las) secuencia(s) hidrófoba(s) del polímero está comprendida entre 10/1 y 1000/1.
- 45 11. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que el indicado polímero no iónico es elegido entre el grupo formado por:
- (1) las celulosas modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena hidrófoba;
 - (2) los hidroxipropilguares modificados por grupos que comprenden al menos una cadena grasa de C10-C30;
 - (3) los poliuretanos poliéteres que comprenden en su cadena, a la vez secuencias hidrófilas de naturaleza polioxietilenada y secuencias hidrófobas que son encadenamientos alifáticos solos y/o encadenamientos cicloalifáticos y/o aromáticos.
 - (4) los copolímeros de vinil pirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena grasa;
 - (5) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilo de C₁-C₆ y de monómeros anfífilos que comprenden al menos una cadena grasa;
 - (6) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que comprenden al menos una cadena grasa;
- 50 12. Nanoemulsión según la reivindicación 11, **caracterizada** por el hecho de que el poliéter poliuretano comprende al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas, que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, siendo las cadenas hidrocarbonadas cadenas pendientes o cadenas de extremo de secuencia hidrófila.
- 55 13. Nanoemulsión según la reivindicación 12, **caracterizada** por el hecho de que el poliéter poliuretano puede ser multisequenciado en particular en forma de tribloques.
- 60 14. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la cantidad de polímeros no-iónicos que comprenden al menos una secuencia hidrófoba y al menos una secuencia hidrófila reen-
- 65

ES 2 272 246 T3

cuentra comprendida entre 0,01 y 10% y de preferencia entre 0,1 y 5% en peso con relación al peso total de la composición.

15. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende al menos un lípido anfifilo no iónico y/o al menos un lípido anfifilo aniónico.

16. Nanoemulsión según la reivindicación anterior, **caracterizada** porque los lípidos anfifilos no iónicos de la invención son elegidos entre:

10 1/- los agentes tensioactivos siliconados,

2/- los lípidos anfifilos fluidos a temperatura inferior o igual a los 45°C seleccionados entre los ésteres de al menos un poliol seleccionado entre el grupo formado por el polietilenglicol que comprende de 1 a 60 unidades de óxido de etileno, el sorbitano, el glicerol que comprende de 2 a 30 unidades de óxido de etileno, los poliglicoles que comprenden de 2 a 15 unidades de glicerol y de al menos un ácido graso que comprende al menos una cadena alquilo de C₈-C₂₂, saturada o no saturada, lineal o ramificada,

3/- los ésteres mixtos de ácido graso o de alcohol graso, de ácido carboxílico y de glicerol,

20 4/- los ésteres de ácido graso y de azúcar y los éteres de alcohol graso y de azúcar,

5/- los agentes tensioactivos sólidos a una temperatura inferior o igual a 45°C, seleccionados entre los ésteres grasos de glicerol, los ésteres grasos de sorbitano y los ésteres grasos de sorbitano oxietilenados, los éteres grasos etoxilados y los ésteres grasos etoxilados.

25 6/- Los copolímeros en bloque de óxido de etileno (A) y de óxido de propileno (B).

17. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16, **caracterizada** porque los lípidos anfifilos no iónicos son elegidos entre:

30 - el isoestearato de polietilenglicol (8 moles de óxido de etileno),

- el isoestearato de diglicerilo,

35 - el monolaurato y el monoestearato de poliglicerol que comprende 10 unidades de glicerol,

- el oleato de sorbitano,

40 - el isoestearato de sorbitano.

18. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, **caracterizada** porque los lípidos anfifilos aniónicos son elegidos entre:

45 - los citratos de alquiléter,

- los alquenil succinatos alcoxilados,

- los alquenil succinatos de glucosa alcoxilados,

50 - los alquenil succinatos de metilglucosa alcoxilados.

19. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la cantidad de lípido anfifilo oscila entre 0,2 y 15% en peso y de preferencia entre 1 y 8% en peso con relación al peso total de la nanoemulsión.

20. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende además al menos un lípido anfifilo iónico adicional seleccionado entre el grupo formado por los lípidos anfifilos catiónicos y los lípidos anfifilos aniónicos seleccionados entre:

60 - las sales alcalinas del dicetil- y del dimiristilfosfato;

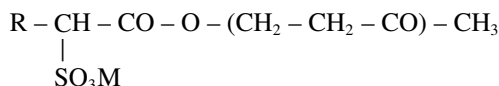
- las sales alcalinas del colesterol sulfato;

- las sales alcalinas del colesterol fosfato;

65 - los lipoaminoácidos y sus sales tales como los acilglutamatos mono- y di-sódicos como la sal disódica del ácido N-estearoil L-glutámico;

ES 2 272 246 T3

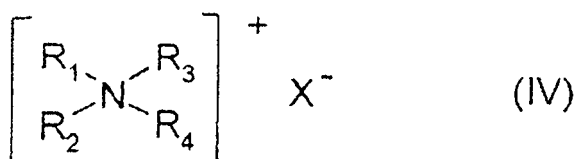
- las sales de sodio del ácido fosfatídico;
- los fosfolípidos
- 5 - los derivados alquilsulfónicos particularmente de fórmula:



10 en la cual R representa radicales alquilo de C₁₆-C₂₂, en particular los radicales C₁₆H₃₃ y C₁₈H₃₇ tomados en mezcla o por separado y M es un metal alcalino o alcalinotérreo tal como el sodio.

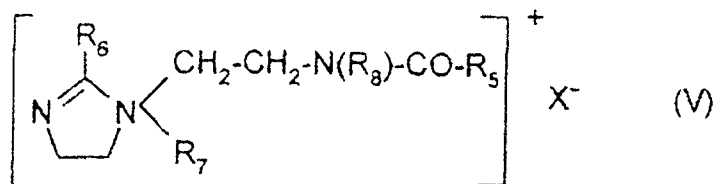
15 21. Nanoemulsión según la reivindicación anterior, **caracterizada** por el indicado lípido anfífilo adicional catiónico es elegido entre:

A) - las sales de amonio cuaternario de fórmula general (IV) siguiente:



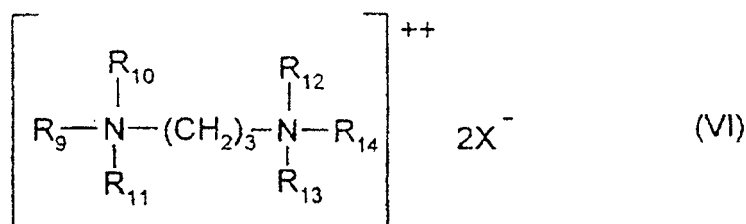
25 en la cual los radicales R₁ a R₄, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical alifático, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, o un radical aromático tal como arilo o alquilarilo. Los radicales alifáticos pueden comprender heteroátomos tales como particularmente el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, los halógenos. Los radicales alifáticos son por ejemplo elegidos entre los radicales alquilo, alcoxi, polioxialquilenos(C₂-C₆), alquilamida, alquil(C₁₂-C₂₂)amido alquilo(C₂-C₆) alquil(C₁₂-C₂₂)acetato, hidroxialquilo, que comprende aproximadamente de 1 a 30 átomos de carbono; X es un anión seleccionado entre el grupo de los halogenuros fosfatos, acetatos, lactatos, alquil(C₂-C₆)sulfatos, alquil-ó-alquilarilasulfonatos,

35 B) - las sales de amonio cuaternario de imidazolinio, como por ejemplo el de fórmula (V) siguiente:



45 en la cual R₅ representa un radical alquenoilo o alquilo que comprende de 8 a 30 átomos de carbono por ejemplo derivados de los ácidos grasos del sebo, R₆ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ o un radical alquenoilo o alquilo que comprende de 8 a 30 átomos de carbono, R₇ representa un radical alquilo de C₁-C₄, R₈ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, X es un anión seleccionado entre el grupo de los halogenuros, fosfatos, acetatos, lactatos, alquilsulfatos, alquil-ó-alquilarilsulfonatos.

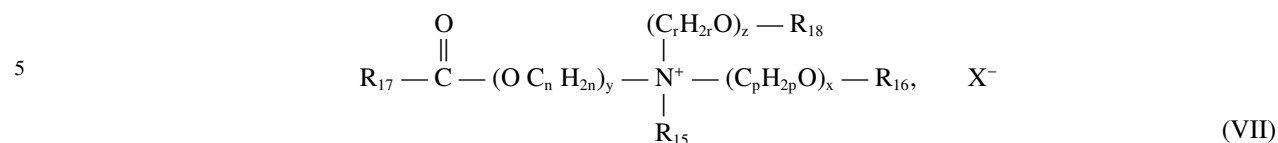
50 C) - las sales de diamonio cuaternario de fórmula (VI):



65 en la cual R₉ designa un radical alifático que comprende aproximadamente de 16 a 30 átomos de carbono, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ y R₁₄, son elegidos entre el hidrógeno o un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y X es un anión seleccionado entre el grupo de los halogenuros, acetatos, fosfatos, nitratos y metilsulfatos. Tales sales de diamonio cuaternario comprenden particularmente el bicloruro de propanosebo diamonio.

ES 2 272 246 T3

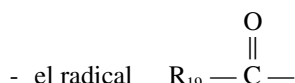
D) - las sales de amonio cuaternario que contienen al menos una función éster de fórmula (VII) siguiente:



10 en la cual:

- R_{15} es elegido entre los radicales alquilo de C_1 - C_6 y los radicales hidroxialquilo o dihidroxialquilo de C_1 - C_6 ;

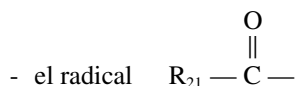
15 - R_{16} es elegido entre:



20 - los radicales R_{20} hidrocarbonados de C_1 - C_{22} lineales o ramificados, saturados o insaturados,

- el átomo de hidrógeno,

25 - R_{18} es elegido entre:



30 - los radicales R_{22} hidrocarbonados de C_1 - C_6 lineales o ramificados, saturados o insaturados,

- el átomo de hidrógeno,

35 - R_{17} , R_{19} y R_{21} , idénticos o diferentes, son elegidos entre los radicales hidrocarbonados de C_7 - C_{21} , lineales o ramificados, saturados o insaturados;

- n, p y r, idénticos o diferentes, son números enteros que valen de 2 a 6;

40 - y es un número entero que vale de 1 a 10;

- x y z, idénticos o diferentes, son números enteros que valen de 0 a 10;

- X^- es un anión sencillo o complejo, orgánico o inorgánico;

45 con la condición de que la suma de x + y + z equivalga de 1 a 15, que cuando x equivale a 0 entonces R_{16} designa R_{20} y que cuando z equivalga a 0 entonces R_{18} designa R_{22} .

50 22. Nanoemulsión según la reivindicación anterior, **caracterizada** por el hecho de que los indicados agentes tensioactivos catiónicos de fórmula (IV) son elegidos entre los cloruros de tetraalquilamonio como por ejemplo los cloruros de dialquildimetilamonio o de alquiltrimetilamonio, en los cuales el radical alquilo comprende aproximadamente de 12 a 22 átomos de carbono, en particular los cloruros de beheniltrimetilamonio, de diestearildimetilamonio, de cetiltrimetilamonio, de bencil dimetil estearil amonio o también, el cloruro de estearamidopropildimetil (miristil acetato) amonio.

55 23. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 21 ó 22, **caracterizada** por el hecho de que el indicado agente tensioactivo catiónico es elegido entre las sales de behenil trimetil amonio, las sales de estearamidopropil dimetil (miristilacetato) amonio.

60 24. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, **caracterizada** porque el indicado lípido anfífilo adicional catiónico o aniónico está presente en las nanoemulsiones en concentraciones que oscilan entre el 0,01 y el 10% en peso con relación al peso total de la nanoemulsión y más particularmente de 0,2 a 5% en peso.

65 25. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el aceite es elegido entre los aceites vegetales, los aceites animales, los aceites de síntesis, los aceites minerales, los aceites halogenados, los ésteres de ácido mineral y de un alcohol, los ésteres de ácidos carboxílicos líquidos y las siliconas.

ES 2 272 246 T3

26. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, **caracterizada** porque la cantidad de aceite va de 2 a 40% en peso y de preferencia de 4 a 30% en peso con relación al peso total de la nanoemulsión.

5 27. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, **caracterizada** por el hecho de que comprende un agente activo cosmético o dermofarmacéutico, hidrosoluble o liposoluble.

28. Nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, **caracterizada** porque tiene una turbidez que oscila entre 60 y 600 NTU.

10 29. Composición cosmética de uso tópico, **caracterizada** por el hecho de que está constituida por una nanoemulsión o comprende una nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28.

15 30. Utilización de una nanoemulsión tal como la definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, como o en productos de tratamiento y/o de lavado y/o de maquillaje y/o desmaquillaje de la piel del cuerpo y/o de la cara y/o de las mucosas y/o del cuero cabelludo y/o de los cabellos y/o de las uñas, y/o de las pestañas y/o de las cejas.

20 31. Procedimiento de tratamiento no-terapéutico de la piel, de los cabellos, de las mucosas, de las uñas, de las pestañas, de las cejas y/o del cuero cabelludo, **caracterizado** por el hecho de que se aplica sobre la piel, los cabellos, las mucosas, las uñas, las pestañas, las cejas o el cuero cabelludo una nanoemulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 o una composición según la reivindicación 29.

25 32. Procedimiento para espesar las nanoemulsiones aceite-en-agua con glóbulos de aceite cuyo tamaño medio en número es inferior a 150 nm, en el cual se añade a la indicada composición un polímero no iónico que comprende al menos una secuencia hidrófoba y al menos una secuencia hidrófila.

30

35

40

45

50

55

60

65

70