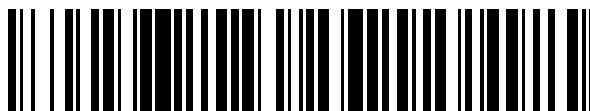


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 426**

51 Int. Cl.:
C07H 15/04 (2006.01)
A61K 8/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09732936 .1**
- 96 Fecha de presentación: **06.04.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2262822**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2010**

54 Título: **ÉTERES DE ALQUILO Y/O ALQUENILO DE ALQUIL- Y/O ALQUENIL(POLI)GLICÓSIDOS Y SU UTILIZACIÓN.**

30 Prioridad:
14.04.2008 EP 08007291
07.11.2008 EP 08019490

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.02.2012

73 Titular/es:
Cognis IP Management GmbH
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:
BEHLER, Ansgar;
ANSMANN, Achim;
WEICHOLD, Catherine;
CLASEN, Frank;
WICK, Anja;
MAHNKE, Eike Ulf;
KLOTZ , Bjoern;
NEUMANN, Carsten;
HLOUCHA, Matthias;
KAWA, Rolf y
SCHULTE, Petra

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

ES 2 373 426 T3

DESCRIPCIÓN

Éteres de alquilo y/o alqueno de alquil- y/o alqueno(poli)glicósidos y su utilización

Campo de la invención

5 La invención se encuentra en el campo de las preparaciones cosméticas y/o farmacéuticas y se refiere a éteres de alquilo y/o alqueno de alquil- y/o alqueno(poli)glicósidos, mezclas de los mismos, así como a su utilización, principalmente en nanoemulsiones. La invención se refiere además a nuevas nanoemulsiones y a su utilización. La invención se refiere además a nuevos solubilizantes con una capacidad elevada de disolución principalmente para principios activos solubles en grasa y para filtros de luz y UV.

Estado de la técnica

10 Por nanoemulsiones se entienden usualmente emulsiones cuyo tamaño de partícula o de gota se encuentra por debajo de 1000 nm. Por nanoemulsiones se entienden principalmente aquellas con un tamaño promedio de aproximadamente 5 a 500 nm. Las nanoemulsiones encuentran aplicación en preparaciones cosméticas y farmacéuticas debido a sus propiedades ventajosas. Ante todo son ventajosas tanto la estabilidad de fases incluso a bajas viscosidades así como la tasa de reabsorción, aumentada ostensiblemente frente a las emulsiones
15 convencionales, para principios activos que se aplican con la emulsión sobre la piel o el pelo, por ejemplo.

Hasta ahora las nanoemulsiones estables se obtienen casi exclusivamente según el método de inversión de fases (método PIT). Sin embargo, aquí puede emplearse solo emulsionantes etoxilados. Aunque estos son muchas veces irritantes para la piel y por lo tanto son desventajas.

20 De la DE 4439091 A1 se conocen agentes tensioactivos, entre ellos también productos cosméticos que contienen alquiloligoglicósidos de cadena corta en calidad de solubilizantes. La DE 19726785 A1 describe formulaciones de protección ante la luz, cosméticas y dermatológicas, que contienen determinados derivados de triazina y además un oligoglicósido de alquilo con un grado de glicolización de hasta 2, el cual puede emplearse como solventes o solubilizantes para los derivados de triazina.

25 El objetivo de la presente invención consistió en proporcionar nanoemulsiones que pueden prepararse lo más establemente posible sin emulsionantes etoxilados. Además, fue de interés proporcionar nanoemulsiones sensorialmente mejoradas. Además, la preparación de las nanoemulsiones debía ser sencilla y económica en energía. Fue de interés suministrar principalmente nanoemulsiones las cuales pueden prepararse según el método de inversión de fases (método PIT), a pesar de que no contienen emulsionantes etoxilados. Otro objetivo consistió en proporcionar nanoemulsiones que presentan un alto contenido de fase interna, es decir que en el caso de
30 emulsiones aceite en agua tienen un alto contenido de componentes de aceite. Además, era deseable proporcionar nanoemulsiones con un contenido lo más pequeño posible de emulsionantes. Además, las nanoemulsiones debían ser capaces de producirse con un espectro amplio de componentes de aceite.

Se encontró que este objetivo se logra mediante las nanoemulsiones según la reivindicación 1.

35 Sustancias lipófilas como, por ejemplo, vitaminas, aceites de perfume o filtros de protección solar-UV, muchas veces pueden incorporarse solo de manera difícil a las preparaciones cosméticas o farmacéuticas, principalmente en el caso cuando estas preparaciones presentan un carácter preponderantemente polar. En tales casos se emplean solubilizantes que son sustancias individuales o mezclas con valores HLB medios, es decir que en cierto sentido forman un puente desde el entorno polar hacia el sustrato apolar. Los términos solubilizantes, promotor de solubilidad, promotor de disolución se usan de manera sinónima. Promotores de solubilidad muy efectivos son los
40 sulfonatos de alquilaromáticos de cadena corta, como por ejemplo sulfonato de tolueno o de cumeno, pero no tienen importancia en el campo de la cosmetología y farmacología debido a su insuficiente tolerancia cosmética para la piel. Otros solubilizantes cosméticos como, por ejemplo, aceites hidrofílicos especiales, si bien son tolerados por la piel, no poseen suficiente capacidad de disolverse y/o tienen un mal comportamiento al frío, es decir que ya a temperatura ambiente muestran tendencia a enturbiarse. Estos aceites hidrofílicos se encuentran disponibles comercialmente bajo la denominación INCI "Ethoxylated Hydrogenated Castor Oil", por ejemplo. Por esta razón,
45 existe ante todo en la industria cosmética el deseo de nuevos promotores de solubilidad (solubilizantes) que estén libres de las desventajas arriba descritas.

Otro objetivo de la presente invención ha consistido en proporcionar nuevos promotores de solubilidad (solubilizantes) que, en comparación con los productos del estado de la técnica, presenten una capacidad mejorada de solubilidad, principalmente frente a sustancias lipófilas como, por ejemplo, aceites de perfume, vitaminas, filtros de protección solar-UV, principios activos farmacéuticos lipófilos y similares. Aquí era de particular interés que los productos fueran líquidos a temperatura ambiente. Además era deseable que los productos no contuvieran éteres de poliglicol.
50

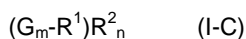
Objeto de la invención

Un objeto de la invención son nanoemulsiones que contienen una fase de agua y una fase de aceite, caracterizadas porque contienen al menos un éter de alquilo y/o de alqueno de alquil- y/o alquenil(poli)glicósidos de la fórmula (I-A)



- 5
- en la que G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
 - R¹ representa un residuo de alquilo y/o alqueno de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
 - R² representa un grupo alquilo y/o alqueno de C₁ a C₄ en enlace de éter,
 - m representa un valor promedio de 1,0 a 3,0, preferentemente de 1,2 a 1,8, y
 - n representa un número de 0,5 a 5,0, preferentemente 1,4 a 2,6.

- 10 Otro objeto de la invención son mezclas de éteres alquílicos y/o alqueno de alquil- y/o alquenilpoliglicósidos de la fórmula (I-C)



- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 a 6 átomos de C,
- R¹ representa un residuo de alquilo y/o alqueno de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
- 15 - R² representa un grupo alquilo y/o alqueno de C₁ a C₄ en enlace de éter,
- m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y
- n representa un número de 1,4 a 2,6

En cuyo caso al menos 50 % en peso del éter alquílico y/o alqueno contiene un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12.

- 20 Mezclas de éter alquílico de alquil- y/o alquenilpoliglicósidos se describen en el estado de la técnica. Sin embargo, no se revelan compuestos de acuerdo con la fórmula (I-C), como tampoco su aptitud como solubilizantes.

- EP 0 364 852 A2 (BASF) describe glucósidos sustituidos de la fórmula (Glu_m-R¹)R_n², en cuyo caso Glu significa una unidad de glucosa, R¹ representa un residuo alquilo de C₈ a C₁₈ en enlace de acetal, R² representa grupos alquilo de C₁ a C₄ con enlace de éter. m tiene un valor medio de 0,1m a 2m. Los compuestos revelados en EP 0 365 285 A2 tienen máximo 2 moles de grupos alquilo por unidad de glucosa ya que n representa máximo 2m. Como sustancias de partida se indican glucósidos con un valor m de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5, principalmente 1,5 a 3 (EP 0 364 852 A2, página 2, renglón 36 y renglón 53.) Los ejemplos de la EP 0 364 852 A2 tienen todos un valor medio de m de 2,6 a 2,8. Los productos descritos en EP 0 364 852 A2 tienen como residuo R¹ grupos alquilo con una longitud de cadena de C de 8 a 18 átomos de C, los ejemplos de la invención son glucósidos de pasos de destilación de alcohol de C₁₀/C₁₂. En contraposición a esto, al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos de alquil- y/o alquenilpoliglicósidos de la invención tienen residuos R¹ que representan un residuo alquilo con 12 átomos de C o más. De manera sorprendente se encontró que seleccionando los éteres alquílicos de alquil- y/o alquenilpoliglicósidos con esta longitud de cadena de C se obtienen solubilizantes mejorados en comparación con los del estado de la técnica.

- 35 US2004/0254084 (McCall) describe en la reivindicación 1 un compuesto de dos unidades de glucosa el cual tiene un grupo alquilo con 11 átomos de C en el átomo C-1. De los 7 grupos OH libres disponibles en este diglucósido, según la fórmula de la reivindicación 1, 4 grupos OH se han eterificado con grupos alquilo de longitud de cadena C₁ a C₈. Por consiguiente, los compuestos aquí descritos tienen un grado teórico de polimerización m de 2 y tienen exclusivamente residuos R1 con una longitud de cadena de carbón de 11.

- 40 WO93/06115(Henkel) describe un método anhidro para la preparación de éteres de alquil- y/o alquenilpoliglicósidos en el que se hacen reaccionar alquil- y/o alquenilpoliglicósidos de la fórmula R¹-O-[G]_p, en la que R¹ representa un residuo alifático, lineal o ramificado con 6 a 22 átomos de C y 0, 1, 2 o 3 enlaces dobles, y [G] representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de carbono y p representa números de 1 a 10, con halohidrocarburos en presencia de compuestos alcalinos. Como halohidrocarburos se describen haluros de alqu(en)ilo con 1 a 18 átomos de carbono

así como haluros de bencilo (página 4). Según WO 93/06115 (página 5, párrafo 2) se emplean alquil- y/o alquenilglicósidos y halohidrocarburos en proporción molar de 1: 0,9 a 1:10, de manera óptima en proporción molar de 1:1 a 1:5. Si bien en WO 93/06115 en la página 4, párrafo 3, como agente de alquilación también se describen haluros de alquilo, como por ejemplo cloruro de metilo, la divulgación de la WO 93/06115 no permite obtener los compuestos de la fórmula (I) según la invención. Los ejemplos describen exclusivamente éteres de bencilo que se obtuvieron mediante reacción de alquilglucósido de coco de C₁₂/C₁₄ con cloruro de bencilo. El cloruro de bencilo se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente, en contraposición con esto, los agentes de alquilación cloruro de metilo o cloruro de etilo son gaseosos a temperatura ambiente. Si ahora, tal como se describe en WO 93/06115, se opera de manera anhidra, debe calentarse a cerca de 80 °C el material de partida (alquil- y/o alquenilpoliglicósido), el cual también existe como sólido a temperatura ambiente, y luego se establecen condiciones alcalinas adicionando NaOH. Se obtiene una mezcla altamente viscosa de la cual no es posible obtener los productos de la invención junto con el agente gaseoso de alquilación. Es decir que, si bien la descripción de la WO 93/06115 también describe como variante del proceso una reacción con agentes de alquilación, el experto en la materia puede inferir de este estado de la técnica una enseñanza que puede copiarse solo para la reacción de aralquilación y de esta manera también solo para los alquil- y/o alquenilpoliglicósidos aralquilados.

US 4,663,444 (Egan) describe éteres de azúcares (monoglucósido), que están sustituidos en posición O1 y O6, en cuyo caso el grupo alquilo en posición O6 tiene 12 a 18 átomos C.

Nanoemulsión

De acuerdo con la invención, por el término nanoemulsión se entienden emulsiones con un tamaño de partícula o de gota que está por debajo de 1000 nm. Usualmente, el tamaño de partícula de la nanoemulsión de la invención se encuentra en el rango de 5 a 500 nm y principalmente de 50 a 200 nm, preferentemente de 10 a 100 nm.

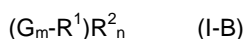
Éteres alquílicos de alquil- y/o alquenilpoliglicósidos y sus mezclas

La nanoemulsión de la invención contiene al menos un éter alquílico y/o alquenílico de alquil- y/o alquenil(poli)glicósidos de la fórmula (I-A)



- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R¹ representa un residuo alquilo y/o alquenilo de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
- R² representa un grupo alquilo y/o alquenilo de C₁ a C₄ en enlace de éter,
- m representa un valor medio de 1,0 a 3,0 preferentemente 1,2 a 1,8, y
- n representa un número de 0,5 a 5,0, preferentemente 1,4 a 2,6.

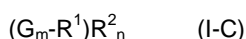
En una forma preferida de realización de la invención, la nanoemulsión contiene al menos una mezcla de éteres alquílicos y/o alquenílicos de alquil- y/o alquenil(poli)glicósidos de la fórmula (I-B)



- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R¹ representa un residuo alquil y/o alquenilo de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
- R² representa un grupo alquilo y/o alquenilo de C₁ a C₄ en enlace de éter,
- m representa un valor medio de 1,0 a 3,0, preferentemente 1,2 a 1,8 y
- n representa un número de 0,5 a 5,0, preferentemente 1,4 a 2,6

En cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquenílicos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12.

Un objeto preferido de la invención se refiere a una nanoemulsión que contiene una fase de agua y una fase de aceite, caracterizada porque al menos una mezcla de éteres alquílicos y/o alquenílicos de alquil- y/o alquenilpoliglicósidos de la fórmula (I-C)



- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 a 6 átomos de C,
- R¹ representa un residuo de alquilo o alqueno de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
- R² representa un grupo alquilo y/o alqueno de C₁ a C₄ en enlace de éter,
- 5 - m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y
- n representa un número de 1,4 a 2,6

En cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquenoílicos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12.

10 G representa un residuo de azúcar (= monosacárido) con 5 o 6 átomos de C. Son adecuadas aldosas, aldulosas, hexosas y hexulosas. A manera de ejemplo de las aldosas con cinco átomos de carbono (= pentosas) pueden mencionarse xilosa, lixosa, ribosa y arabinosa. A manera de ejemplo de las aldosas con seis átomos de carbono (= hexosas) pueden mencionarse glucosa, galactosa o manosa. A manera de ejemplo para las cetosas con una cadena no ramificada de seis átomos de carbono (= hexulosas) pueden mencionarse fructosa y sorbosa. Entre las aldosas principalmente se prefiere la glucosa. Una forma preferida de realización de la invención se refiere, por consiguiente, a éteres alquílicos o a mezclas de éteres alquílicos de alquil- y/o alquenoil(poli)glucósidos.

15 Los compuestos de la invención representan mezcla de ésteres alquílicos y/o alquenoílicos de alquil- y/o alquenoilpoliglucósidos. Los éteres presentes en la mezcla se diferencian por el grado de polimerización las unidades de azúcar. El número m en la fórmula general (I) indica el grado de polimerización, es decir la distribución de mono- y oligoglucósidos. Mientras que m siempre debe ser un número entero en un compuesto individual dado, el valor m para un determinado alquil- y/o alquenoilpoliglucósido (el cual representa una mezcla de distintos mono- y oligoglucósidos) representa una magnitud analíticamente determinada que la mayoría de las veces es un número fraccionario. El grado de polimerización m de los éteres alquílicos de alquil- y/o alquenoilpoliglucósidos de la invención es de 1,0 a 3,0, preferentemente 1,1 a 2,5, principalmente 1,1 a 2,0, preferentemente 1,2 a 1,8, preferentemente 1,2 a 1,5, principalmente 1,2 a 1,4. Si el grado de polimerización m es = 1, se trata de un monosacárido puro y de esta manera de un éter alquílico de un alquil- y/o alquenoilmonoglucósido. Esto se ilustra con la denominación éter alquílico de alquil- y/o alquenoil(poli)glucósidos, el cual comprende tanto al monoglucósido como también a los poliglucósidos.

20 El grado polimerización m de los alquil- y/o alquenoil(poli)glucósidos a emplearse como materiales de partida, así como de los éteres alquílicos y/o alquenoílicos de los alquil- y/o alquenoil(poli)glucósidos de la invención, puede determinarse de manera analítica, tal como se describe, por ejemplo, en "Alkyl Polyglycosides"; K. Hill, W. v. Rybinski, G. Stoll (Ed.), VCH Weinheim, 1997, páginas 23 -38.

25 El número n determina el grado de alquilación de los éteres alquílicos y/o alquenoílicos de alquil- y/o alquenoil(poli)glucósidos. Este se define como la proporción entre los moles de grupos alcoxi en la mezcla y los moles de éteres alquílicos y/o alquenoílicos de los alquil- y/o alquenoil(poli)glucósidos. El grado de alquilación de los compuestos de la invención puede determinarse cuantificando los grupos alcoxi y poniéndolos en relación con los éteres alquílicos y/o alquenoílicos de los alquil- y/o alquenoil(poli)glucósidos. La determinación de los grupos alcoxi puede efectuarse, por ejemplo, según el método de Hodges descrito en: "Quantitative Organic Microanalysis", A1 Steyermark, 2.Ed, 1961, Academic Press New York/London; páginas 422-424, o según el método DIN EN 13268. El grado de alquilación de los éteres alquílicos y/o alquenoílicos de la invención de alquil- y/o alquenoil(poli)glucósidos es de 0,5 a 5,0, preferentemente 0,8 a 4,0, principalmente 1,0 a 3,0, preferentemente 1,4 a 2,6, principalmente 1,5 a 2,5, preferentemente 1,5 a 2,0, principalmente 1,5 a 1,9.

Otra magnitud característica para describir el grado de alquilación es el número de OH (número de hidroxilo) que indica cuántos miligramos de hidróxido de potasio son equivalentes a la cantidad de ácido acético que se enlaza por 1 g de sustancia durante la acetilización y de esta manera representa una medida de los grupos OH libres. El número de OH puede determinarse según al método DFG C-V 17a.

35 El residuo R¹ significa un residuo alquilo y/o alqueno de C₆ a C₂₂, preferentemente C₈ a C₁₈ en enlace de acetal; R¹ puede estar hidroxisustituido opcionalmente y R¹ puede ser lineal o ramificado. El residuo R² significa un residuo de alquilo y/o alqueno de C₁ a C₄ en enlace de éter el cual puede ser opcionalmente ramificado. Si el residuo R² significa un grupo alquilo de C₁ a C₄, se obtiene éter alquílico de alquil- y/o alquenoil(poli)glucósidos. El residuo R² también puede significar un residuo C₁ a C₄ el cual es insaturado. Entonces, se obtienen éteres alquenoílicos de alquil- y/o alquenoil(poli)glucósidos. Particularmente se prefieren compuestos de la fórmula (I), en los que R² representa un residuo alquilo de C₁ a C₄.

5 En una forma preferida de realización de la invención, la nanoemulsión contiene mezclas de éteres alquílicos y/o alquénlicos de la fórmula general (I-B) o (I-C), en los que al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquénlicos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12. En una forma preferida de realización de la invención más del 50 % en peso de los éteres (= éteres alquílicos y/o alquénlicos de alquil- y/o alquénil(poli)glicósidos) tienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12, preferentemente más de 60 % en peso, principalmente más de 70 % en peso, preferentemente más de 75 % en peso. Los % en peso se refieren a la cantidad total de la mezcla de los éteres alquílicos y/o alquénlicos.

10 En una forma de realización de la invención las mezclas de éteres de la invención contienen éteres con R¹ = C12 (= residuo de C12) y R¹ = C14 (= residuo de C14), y la suma de los éteres alquílicos y/o alquénlicos con R¹ = C12 y C14 constituye más de 50 % en peso, principalmente más de 60 % en peso, preferentemente más de 70 % en peso, principalmente más de 75 % en peso, preferentemente más de 80 % en peso, respecto de la cantidad total de la mezcla de éteres alquílicos y/o alquénlicos.

15 El término "residuo de C12" comprende residuos de alquilo y/o alquénilo con una cantidad de átomos de carbono de 12. De manera análoga, el término "residuo de C14" comprende residuos de alquilo y/o alquénilo con una cantidad de átomos de carbono de 14.

Las nanoemulsiones de la invención contienen los éteres alquílicos y/o alquénlicos o las mezclas de éteres alquílicos y/o alquénlicos de alquil- y/o alquénilpoliglicósidos usualmente en cantidades de 2 a 25 % en peso, principalmente 3 a 20 % en peso, preferentemente 5 a 10 % en peso respecto de la nanoemulsión.

20 Método para producir los éteres alquílicos y/o alquénlicos de alquil- y/o alquénil(poli)glicósidos así como sus mezclas

Los éteres alquílicos y/o alquénlicos de alquil- y/o alquénil(poli)glicósidos a emplearse de acuerdo con la invención pueden obtenerse mediante reacción de alquil- y/o alquénil(poli)glucósidos de la fórmula (II)

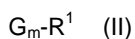


- en la que G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- 25 - R¹ representa un residuo de alquilo y/o alquénilo de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
- m representa un valor medio de 1 a 3, preferentemente 1,2 a 1,8,

con un agente de alquilación de la fórmula (III) R²-X

- en la cual X representa un grupo nucleófilo saliente, y
- R² representa un grupo alquilo y/o alquénilo de C₁ a C₄.

30 Las mezclas preferidas de éter alquílico y/o alquilénico de alquil- y/o alquénil(poli)glicósidos pueden obtenerse mediante reacción de alquil- y/o alquénil(poli)glucósidos de la fórmula (II)

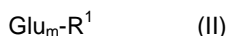


- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R¹ representa un residuo alquilo y/o alquénilo de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
- 35 - m representa un valor medio de 1 a 3, preferentemente 1,2 a 1,8, en cuyo caso al menos 50 % en peso de los alquil- y/o alquénilpoliglicósidos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12,

con agentes de alquilación de la fórmula (III) R²-X

- en la cual X representa un grupo nucleófilo saliente, y
- R² representa un grupo alquilo o alquénilo de C₁ a C₄.

40 Otro objeto de la invención se refiere a un método para preparar mezclas de éteres alquílicos y/o alquénlicos de la fórmula general (I-C), caracterizado porque se hace reaccionar alquil- y/o alquénilpoliglicósidos de la fórmula (II)



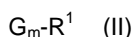
- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R¹ representa un residuo de alquilo y/o alqueniilo de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
- m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y

5 al menos 50 % en peso de los alquil- y/o alqueniilpoliglicósidos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12

con agentes de alquilación de la fórmula (III) R²-X

- en la cual X representa un grupo nucleófilo saliente, y
- R² representa un grupo alquilo y/o alqueniilo de C₁ a C₄.

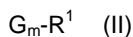
10 Como materiales de partida para los éteres alquílicos y/o alqueniílicos de alquil- y/o alqueniil(poli)glicósidos de la invención, así como para sus mezclas, son adecuados alquil- y/o alqueniiloligoglicósidos de la fórmula general (II):



- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R¹ representa un residuo de alquilo y/o alqueniilo de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,

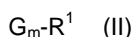
15 - m representa un valor medio de 1 a 3, preferentemente 1,2 a 1,8.

Como materiales de partida para los éteres alquílicos y/o alqueniílicos de alquil- y/o alqueniil(poli)glicósidos de la invención, y principalmente como materiales de partida para sus mezclas son adecuados alquil- y/o alqueniiloligoglicósidos de la fórmula general (II):



20 - en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
 - R¹ representa un residuo alquilo y/o alqueniilo de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
 - m representa un valor medio de 1 a 3, preferentemente 1,2 a 1,8, y al menos 50 % en peso de los alquil- y/o alqueniilpoliglicósidos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12.

25 Como materiales de partida para los éteres alquílicos y/o alqueniílicos de alquil- y/o alqueniil(poli)glicósidos de la invención, y principalmente como materiales de partida para sus mezclas, son adecuados los alquil- y/o alqueniiloligoglicósidos de la fórmula general (II):



- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R¹ representa un residuo alquilo y/o alqueniilo de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,

30 - m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y

al menos 50 % en peso de los alquil- y/o alqueniilpoliglicósidos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12.

35 Estos productos de partida pueden obtenerse según los métodos pertinentes de la química orgánica preparativa. De manera representativa de la extensa bibliografía puede hacerse referencia a los documentos EP-A1-0 301 298 y WO 90/03977.

Como materiales de partida son adecuados, por ejemplo, los alquilpoliglucósidos (INCI Lauryl glucoside) disponibles bajo el nombre comercial Plantacare® 1200 de la empresa Cognis.

El residuo de alquilo o alqueno R^1 puede derivarse de alcoholes primarios con 8 a 10 átomos de carbono. Ejemplos típicos son butanol, alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol cáprico y alcohol undecílico, así como sus mezclas de grado técnico, tal como se obtienen, por ejemplo, durante la hidrogenación de los ésteres metílicos de ácido graso de grado técnico, o en transcurso de la hidrogenación de aldehídos a partir de la oxosíntesis de Roelen. El residuo de alquilo o de alqueno R^1 también puede derivarse de alcoholes primarios con 12 a 22, preferentemente 12 a 16 átomos de carbono. Ejemplos típicos son alcohol laurílico, alcohol isotridecílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol isocetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol ricinoleico, alcohol hidroxistearílico, alcohol dihidroxistearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico, alcohol brasidílico, así como sus mezclas de grado técnico, los cuales pueden obtenerse tal como se describe arriba. También se emplean alcoholes de Guerbet con 12 a 36 átomos de carbono así como mezclas técnicas de dimerdiol y trimetriol con 18 a 36 o 18 a 54 átomos de carbono.

Agentes de alquilación o de alquenoilación

Como agentes de alquilación o de alquenoilación pueden emplearse todos los compuestos que permiten una esterificación de los grupos OH libres de los alquil- y/o alquenoilpoliglicósidos. A manera de ejemplo pueden mencionarse compuestos del tipo R^2-X , en cuyo caso X representa un grupo nucleófilo saliente. R^2 representa el grupo alquilo y/o alquenoil el cual está conectado en enlace de éter por el grupo de oxígeno del alquil- y/o alquenoilpoliglicósidos. R^2 es un grupo alquilo y/o alquenoil de C_1 a C_4 . Este puede ser lineal o ramificado, a manera de ejemplo pueden mencionarse metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-metilpropilo (= isobutilo), 1-metilpropilo (= sec-butilo) y 1,1-dimetiletilo (= terc.-butilo), etenilo (= vinilo), propen-1-enilo; propen-2-enilo, isopropenilo.

Ejemplos de agentes de alquilación o de alquenoilación adecuados del tipo R^2-X son haloalquilos o haloalquenoilos y/o tosilatos de alquilo o alquenoil y/o sulfatos de dialquil- o de dialquenoil.

Como tosilatos de alquilo (=p-toluenosulfonatos de alquilo) pueden mencionarse a manera de ejemplo tosilato de metilo, tosilato de etilo y tosilato de bencilo. Como sulfatos de alquilo pueden mencionarse a manera de ejemplo sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de dipropilo y sulfato de dibutilo.

Como agentes de alquilación particularmente se prefieren haluros de alquilo, principalmente cloruros y/o yoduros. En una forma preferida de realización de la invención, los agentes de alquilación se seleccionan del grupo que se compone de cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de n-propilo, cloruro de iso-propilo, cloruro de n-butilo, cloruro de iso-butilo, cloruro de sec-butilo y cloruro de ter-butilo así como de los compuestos correspondientes de bromo y yodo.

También pueden emplearse mezclas de los agentes de alquilación o alquenoilación.

Reacción de alquilación o de alquenoilación

Los éteres alquílicos y/o alquenoílicos de alquil- y/o alquenoil(poli)glicósidos de la invención, así como sus mezclas, pueden obtenerse mediante reacción de alquil- y/o alquenoilpoliglicósidos con agentes de alquilación o de alquenoilación.

La reacción de alquilación o de alquenoilación se realiza usualmente a 20 hasta 100 °C, principalmente a 40 hasta 90 °C, preferentemente a 60 hasta 90 °C. Usualmente, la reacción se realiza a presión elevada, es decir a 2 hasta 10 bar, preferentemente a 3 hasta 5 bar. Como solventes son adecuadas agua o mezclas de agua con alcoholes de bajo peso molecular, como por ejemplo Isopropanol o 1,2 propilenglicol.

La reacción se mantiene usualmente en presencia de compuestos alcalinos, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Ha demostrado ser ventajoso emplear hidróxidos de metales alcalinos en cantidad equimolar o en exceso molar respecto del agente de alquilación o de alquenoilación.

Los productos de la invención pueden obtenerse haciendo reaccionar alquil- y/o alquenoilpoliglicósidos con los agentes de alquilación o de alquenoilación, por ejemplo en proporción molar de 1:3 a 1:10, principalmente de 1:3 a 1:8.

En una forma preferida de realización de la invención se desalan los éteres o las mezclas de éteres después de la reacción. La desalinización puede realizarse, por ejemplo, mediante secamiento por congelamiento con extracción posterior, opcionalmente repetida varias veces, con etanol. La desalinización también puede realizarse con métodos de membrana usuales, como por ejemplo ultrafiltración o diafiltración.

Otro objeto de la invención se refiere a un método para la preparación de mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos de la fórmula general (I-C), caracterizado porque se hacen reaccionar alquil- y/o alquencilpoliglicósidos de la fórmula (II)



- 5
- en la que G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
 - R^1 representa un residuo alquilo y/o alquencil de C_6 a C_{22} en enlace de acetal,
 - m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y

al menos 50 % en peso de los alquil- y/o alquencilpoliglicósidos contienen un residuo R^1 con una cadena de C mayor o igual a 12

- 10 con agentes de alquilación de la fórmula (III) $\text{R}^2\text{-X}$
- en la cual X representa un grupo nucleófilo saliente, y
 - R^2 representa un grupo alquilo y/o alquencil de C_1 a C_4 ,

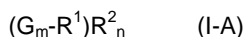
y la mezcla de éteres alquílicos y/o alquenílicos obtenida de esta manera se desala a continuación.

Preparación de nanoemulsiones

- 15 Para la preparación de nanoemulsiones, para el experto en la materia se encuentran disponibles diferentes métodos. Además de la dilución de las microemulsiones y de la homogeneización a alta presión, el método de temperatura de inversión de fases (llamado método PIT) es el método más usado. Sin embargo, el método PIT ha estado restringido hasta ahora a sistemas que contienen obligatoriamente un emulsionante etoxilado.

- 20 De manera sorprendente se ha descubierto que con los éteres alquílicos y/o alquenílicos de alquil- y/o alquencil(poli)glicósidos de la fórmula (I-A) y/o (I-B) se obtienen nanoemulsiones estables.

Otro objeto de la invención se refiere, por lo tanto, al uso de éteres alquílicos y/o alquenílicos de alquil- y/o alquencil(poli)glicósidos de la fórmula (I-A)



- en la que G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- 25 - R^1 representa un residuo alquilo y/o alquencil de C_6 a C_{22} en enlace de acetal,
- R^2 representan un grupo alquilo y/o alquencil de C_1 a C_4 en enlace de éter,
- m representa un valor medio de 1,0 a 3,0, preferentemente 1,2 a 1,8, y
- n representa un número de 0,5 a 5,0, preferentemente 1,4 a 2,6

y/o de mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos de alquil- y/o alquencil(poli)glicósidos de la fórmula (I-B)

- 30 $(\text{G}_m\text{-R}^1)\text{R}_n^2 \quad (\text{I-B})$

- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R^1 representa un residuo alquilo y/o alquencil de C_6 a C_{22} en enlace de acetal,
- R^2 representa un grupo alquilo y/o alquencil de C_1 a C_4 en enlace de éter,
- m representa un valor medio de 1,0 a 3,0 preferentemente 1,2 a 1,8, y
- 35 - n representa un número de 0,5 a 5,0, preferentemente 1,4 a 2,6 en cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquenílicos contienen un residuo R^1 con una cadena de C mayor o igual a 12,

para la preparación de nanoemulsiones, principalmente para la preparación de nanoemulsiones según el método PIT.

Otro objeto de la invención se refiere a un método para la preparación de nanoemulsiones, caracterizado porque, o bien

5 - se calienta la fase oleosa junto con al menos un éteres alquílico y/o alquenílico de alquil- y/o alquenil(poli)glicósidos de la fórmula (I-A) y/o (I-B) y/o (I-C) y la fase de agua a una temperatura por encima de la temperatura de inversión de fases y esta mezcla se enfría, o bien

10 - se calienta la fase oleosa junto con al menos un éteres alquílico y/o alquenílico de alquil- y/o alquenil(poli)glicósidos de la fórmula (I-A) y/o (I-B) y/o (I-C) a una temperatura por encima de la temperatura de inversión de fases y ésta se enfría adicionando la fase de agua no calentada.

15 La temperatura de inversión de fases para el método de la invención se encuentra usualmente en el rango de 15 a 90°C. En el rango de temperaturas de inversión de fases se produce un fuerte salto en la conductividad de la mezcla. Por lo tanto, la temperatura de inversión de fases puede determinarse de manera sencilla para un sistema dado mediante medición de la conductividad, como se describe, por ejemplo, en P. Izquierdo et al. (Journal of colloid and Interface Science 285, 2005, páginas 388-394) en la página 389, en el punto 2.2.

De acuerdo con la invención se prefiere un enfriamiento con una rata de enfriamiento de más de 0,2 °C por minuto, preferentemente 0,5 °C por minuto, principalmente más de 0,7 °C por minuto, preferentemente más de 1 °C por minuto.

20 La fase lipofílica puede contener, además de la fase oleica y de los éteres alquílicos y/o alquenílicos de alquil- y/o alquenil(poli)glicósidos de la fórmula (I), otros compuestos solubles en aceite como, por ejemplo, los co-emulsionantes, los filtros de protección solar, los aceites de perfume, etc.

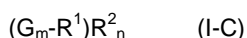
La fase de agua puede contener, además de agua, compuestos solubles en agua, como por ejemplo vitaminas solubles en agua o principios activos solubles en agua.

Uso de las nanoemulsiones

25 Las nanoemulsiones de la invención son adecuadas como preparaciones cosméticas y/o farmacéuticas o como bases para la preparación de formulaciones cosméticas y/o farmacéuticas. Estas formulaciones pueden existir en forma de soluciones acuosas, aceites, emulsiones (agua en aceite o aceite en agua), cremas, lociones, etc.

Mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos de alquil- y/o alquenilpoliglicósidos de la fórmula (I-C)

30 Otro objeto de la invención son mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos de alquil- y/o alquenilpoliglicósidos de la fórmula (I-C)



- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 a 6 átomos de C,
- R¹ representa un residuo alquilo y/o alqueniilo de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
- R² representa un grupo alquilo y/o alqueniilo de C₁ a C₄ en enlace de éter,
- 35 - m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y
- n representa un número de 1,4 a 2,6

en cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquenílicos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12.

40 Las mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos de la invención de la fórmula (I-C) se caracterizan porque al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquenílicos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12. En una forma preferida de realización de la invención más de 50 % en peso de los éteres (= éteres alquílicos y/o alquenílicos de alquil- y/o alquenilpoliglicósidos) tienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12, preferentemente más de 60 % en peso, principalmente más de 70 % en peso, preferentemente más de 75 % en peso. Los % en peso se refieren a la cantidad total de la mezcla de éteres alquílicos y/o alquenílicos.

5 En una forma de realización de la invención las mezclas de éteres de la invención de la fórmula (I-C) contienen éteres con $R^1 = C12$ (= residuo de C12) y $R^1 = C14$ (= residuo de C14), y la suma de los éteres alquílicos y/o alquenílicos con $R^1 = C12$ y C14 constituye más de 50 % en peso, principalmente más de 60 % en peso, preferentemente más de 70 % en peso, principalmente más de 75 % en peso, preferentemente más de 80 % en peso, respecto de la cantidad total de la mezcla de éter alquílico y/o alquenílico.

El término "residuo C12" comprende residuos de alquilo y/o de alquenilo con una cantidad de átomos de carbono de 12. De manera análoga el término "residuo de C14" significa residuos de alquilo y/o alquenilo con una cantidad de átomos de carbono de 14.

10 En una forma preferida de realización de la invención, las mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos de la invención de la fórmula (I-C) contienen menos de 15 % en peso, principalmente menos de 10 % en peso, preferentemente menos de 5 % en peso, particularmente preferible menos de 2 % en peso de sal, principalmente NaCl. Los % en peso se refieren a la suma de las mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos de la invención de la fórmula (I-C).

15 Las mezclas de éteres de la invención de la fórmula (I-C) son adecuadas para formulaciones cosméticas y/o farmacéuticas o para su preparación. En tal caso se emplean, por ejemplo, como emulsionantes, preferentemente como solubilizantes.

Las mezclas de éteres de la invención de la fórmula (I-C) son adecuadas principalmente para las formulaciones cosméticas y/o farmacéuticas o para su preparación en forma de nanoemulsiones.

20 Las mezclas de éteres de la invención de la fórmula (I-C) son adecuadas principalmente como solubilizantes. Principalmente son adecuadas para solubilizar sustancias lipofílicas, tales como por ejemplo principios activos cosméticos lipofílicos o farmacéuticos lipofílicos.

25 Otro objeto se refiere a preparaciones que contienen 0,1 a 20 % en peso de una mezcla de éteres de la fórmula (I-C). Los % en peso son respecto del peso total de la preparación. Las preparaciones pueden ser, por ejemplo, preparaciones cosméticas o bases para la producción de preparaciones farmacéuticas. Estas preparaciones pueden existir en forma de soluciones acuosas, aceites, emulsiones (agua en aceite o aceite en agua), cremas, lociones, etc.

Preparaciones y nanoemulsiones

30 Las preparaciones de la invención y las nanoemulsiones de la invención también son adecuadas principalmente para aplicaciones ligeras, aspergibles y/o como componentes de emulsiones sanitarias para pañuelos de papel, papeles, toallitas, esponjas (por ejemplo, esponjas de poliuretano), parches en el ámbito de la higiene de los bebés, aplicación en el cuidado de bebés, cuidado de la piel, protección solar, tratamiento after-sun (después de tomar el sol), repelentes de insectos, limpieza, limpieza de la cara y antitranspirante/desodorante. Pueden aplicarse sobre pañuelos de papel, papeles, toallitas, productos no tejidos, esponjas, almohadillas para maquillaje, parches y vendas, los cuales encuentran su aplicación en el ámbito de la limpieza, la higiene y/o cuidado (paños húmedos para la higiene del bebé y para el cuidado del bebé, toallas de limpieza, toallas para la limpieza facial, toallas para el cuidado de la piel, toallas higiénicas con principios activos contra el envejecimiento de la piel, toallas con formulaciones protectoras antisolares y repelentes de insectos así como toallas para la cosmetología decorativa o para el tratamiento after-sun (después de tomar el sol), paños húmedos para el sanitario, toallas antritranspirantes, pañales, pañuelos de bolsillo, paños húmedos, productos higiénicos, paños para autobronceado, papeles higiénicos, paños para refrescar, paños after shave (para después de afeitarse)). También pueden emplearse, entre otras cosas, en preparaciones para el cuidado del cabello, la limpieza del cabello o la tintura del cabello. Son adecuados, principalmente, como componentes de preparaciones de productos cosméticos decorativos, como por ejemplo barras labiales, maquillaje para ojos como, por ejemplo, sombras para los párpados, máscaras, lápices para ojos, kajal o kohl, esmalte para uñas, etc. así como formulaciones de maquillaje.

45 Co-emulsionantes

En una forma preferida de realización de la invención, las nanoemulsiones contienen al menos otro emulsionante (= co-emulsionante).

Otro objeto de la invención se refiere a preparaciones que contienen mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos de alquil- y/o alquenilpoliglicósidos de la fórmula (I-C)

50 $(G_m-R^1)R_n^2$ (I-C)

- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,

- R¹ representa un residuo alquilo y/o alqueniilo de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
- R² representa un grupo alquilo y/o alqueniilo de C₁ a C₄ en enlace de éter,
- m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y
- n representa un número de 1,4 a 2,6

5 en cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alqueniílicos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12,

y al menos un emulsionante (= co-emulsionante).

10 Las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención contienen al/ a los co-emulsionante(s) usualmente en una cantidad de 0,01 a 40 % en peso, preferentemente 0,05 a 30 % en peso principalmente 0,05 a 20 % en peso, preferentemente 0,1 a 15 % en peso y principalmente 0,1 a 10 % en peso, principalmente 0,5 a 5 % en peso referido a la nanoemulsión o a la preparación.

En una forma preferida de realización de la invención, la proporción de peso entre los co-emulsionantes y la mezcla de los éteres alquílicos y/o alqueniílicos de alquil- y/o alqueniil(poli)glicósidos es de 0 a 1,0, preferentemente 0 a 0,7, principalmente 0 a 0,5.

15 Como co-emulsionante en principio es adecuada cada sustancia tensioactiva, aunque principalmente sustancias con un valor de HLB de 1 a 20 según la escala de Griffin. A cada emulsionante se atribuye un llamado valor HLB (un número adimensional entre 1 y 20, escala de Griffin) el cual indica si existe una solubilidad preferida en agua o en aceite. Números por debajo de 9 caracterizan preferiblemente emulsionantes hidrófobos, solubles en aceite, números por encima de 11 caracterizan preferiblemente emulsionantes hidrófilos, solubles en agua. El valor HLB expresa algo sobre el equilibrio del tamaño y la fuerza de los grupos hidrófilos y lipófilos de un emulsionante. La escala de Griffin se describe en WC Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. 1 (1949) 311; WC Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. 5 (1954) 249.

25 El valor de HLB de un emulsionante también puede calcularse de incrementos, en cuyo caso los incrementos de HLB para los distintos grupos hidrófilos o hidrófobos de los cuales se compone una molécula por lo regular puede encontrarse en tablas (por ejemplo, H. P. Fiedler, Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete (Léxico de sustancias adyuvantes para farmacia, cosmetología y campos relacionados), Editorial Cantor Verlag, Aulendorf, 4. Edición, 1996) o de los datos del fabricante. La solubilidad del emulsionante en las dos fases determina prácticamente el tipo de emulsión. Si el emulsionante se disuelve mejor en agua, se obtiene una emulsión aceite en agua. Si, por el contrario, el emulsionante tiene una mejor solubilidad en la fase oleosa, en condiciones de producción por demás iguales, se genera una emulsión agua en aceite.

En una forma de realización de la invención la formulación de la invención contiene más de un co-emulsionante. El experto en la materia emplea, dependiendo de los demás componentes, sistemas emulsionantes usuales (como, por ejemplo, emulsionante y co-emulsionante).

35 De acuerdo con la invención, como co-emulsionantes se prefieren compuestos con un valor de HLB menor o igual a 11, preferentemente menor o igual a 10. Como co-emulsionantes son adecuados principalmente compuestos con un valor HLB de 1 a 9.

En una forma preferida de realización de la invención las nanoemulsiones o las preparaciones contienen menos de 10 % en peso, preferentemente menos de 5 % en peso, principalmente menos de 2 % en peso, principalmente menos de 0,5 % en peso de emulsionantes etoxilados.

40 Por esta razón, de los emulsionantes no iónicos mencionados en lo sucesivo, son adecuados principalmente los representantes no etoxilados de los grupos (3) y (4), así como los representantes de los grupos (6) y (8), (9) y (10).

Emulsionantes no iónicos

Al grupo de los emulsionantes no iónicos pertenecen, por ejemplo:

45 (1) Productos de adición de 0 a 50, principalmente de 2 a 50 moles de óxido de etileno y/o 0 a 20, principalmente de 1 a 20 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales y/o ramificados con 8 a 40 átomos de C, a ácidos grasos con 12 a 40 átomos de C y a alquilfenoles con 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo.

(2) Mono- y diésteres de ácido graso de C₁₂-C₁₈ de productos de adición de 1 a 50 moles de óxido de etileno a glicerina.

(3) Mono- y diésteres de sorbitol de ácidos grasos saturados e insaturados con 6 a 22 átomos de carbono y sus productos de adición de óxido de etileno.

5 (4) Alquilmmono- y -oliglicósidos con 8 a 22 átomos de carbono en el residuo y sus análogos etoxilados.

(5) Productos de adición de 7 a 60 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado.

(6) Ésteres de polioliol y principalmente de poliglicerina como, por ejemplo polioliolpoli-12-hidroxiestearato, poliglicerinpolicinoleato, poliglicerindiisoestearato o poliglicerindimerato. Además son adecuadas mezclas de compuestos de varias de estas clases de sustancias.

10 (7) Productos de adición de 2 a 15 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado.

(8) Ésteres parciales a base de ácidos grasos de C₆-C₂₂ lineales, ramificados, insaturados o saturados de C₆-C₂₂, ácido ricinoleico así como ácido 12-hidroxiestearico y poliglicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, alcoholes de azúcar (por ejemplo sorbitol), alquilglucósidos (por ejemplo metilglucósido, butilglucósido, laurilglucósido) así como poliglucósidos (por ejemplo celulosa), o el éster mixto, como por ejemplo estearatcitrato de glicerilo y estearatlactato de glicerilo.

15

(9) Copolímeros de polisiloxano-polialquilo o derivados correspondientes.

(10) Ésteres mixtos de pentaeritritol, ácidos grasos, ácido cítrico y alcohol graso y/o ésteres mixtos de ácidos grasos con 6 a 22 átomos de carbono, metilglucosa y polioles, preferentemente glicerina o poliglicerina.

Los productos de adición de óxido de etileno y/o de óxido de propileno a alcoholes grasos, ácidos grasos, alquifenoles, mono- y diésteres de glicerina así como mono- y diésteres de sorbitán de ácidos grasos o a aceite de ricino representan productos conocidos, disponibles en el comercio. En tal caso se trata de mezclas de homólogos cuyo grado de alcoxilación promedio corresponde a la proporción entre las cantidades de sustancia de óxido de etileno y/u óxido de propileno y el sustrato, con las cuales se realiza la reacción de adición. Según el grado de etoxilación se trata de emulsionantes agua en aceite o aceite en agua. Los mono- y diésteres de ácido graso de C_{12/18} de los productos de adición de óxido de etileno a glicerina son conocidos como agentes sobre-engrasantes para preparaciones cosméticas.

20

25

De acuerdo con la invención, emulsionantes particularmente bien adecuados y suaves son polioliolpoli-12-hidroxiestearatos y mezclas de los mismos, los cuales se venden, por ejemplo, bajo las marcas "Dehimuls® PGPH" (emulsionante agua en aceite) o "Eumulgin® VL 75" (mezcla con lauril glucósidos en proporción de peso 1:1, emulsionante aceite en agua) o Dehimuls® SBL (emulsionante agua en aceite) de la Cognis Deutschland GmbH. En este contexto puede hacerse referencia principalmente a la patente europea EP766 661B1. El componente de polioliol de estos emulsionantes puede derivarse de estas sustancias, que disponen de al menos dos, preferentemente de 3 a 12 y principalmente 3 a 8 grupos hidroxilo y de 2 a 12 átomos de carbono.

30

Emulsionantes particularmente preferidos son, por ejemplo, copolioliol cetil dimeticona (por ejemplo Abil EM-90), poliglicerilo-2 dipoliolhidroxiestearato (por ejemplo Dehimuls PGPH), poligliceril-3-diisostearato (por ejemplo Lameform TGI), poligliceril-4 isostearato (por ejemplo Isolan GI 34), poligliceril-3 oleato (por ejemplo Isolan GO 33), estearato citrato de glicerilo (por ejemplo Axol C 62, Imwitor 370 o 372P, Dracorin CE 614035), diisostearoilo poliglicerilo-3 diisostearato (por ejemplo Isolan PDI), poligliceril-3 metilglucosa distearato (por ejemplo Tego Care 450), poliglicerilo-3 Beeswax (por ejemplo, Cera Bellina), poliglicerilo-4 caprato (por ejemplo, poliglicerol caprato T2010/90), éter poliglicerilo-3 cetilo (por ejemplo Chimexane NL), poliglicerilo-3 diestearato (por ejemplo, Cremophor GS 32) y poligliceril policinoleato (por ejemplo Admul WOL 1403), gliceril oleato (por ejemplo, Monomuls 90-O 18), alquil glucósidos (por ejemplo Plantacare 1200, Emulgade PL 68/50, Montanov 68, Tego Care CG 90, Tego Glucosid L 55), metil glucosa isoestearato (por ejemplo Tego Care IS), metil glucosa sesquiestearato (Tego Care PS), Sodium Cocoil Hydrolyzed Wheat Protein (proteína de trigo hidrolizada cocoilo de sodio) (por ejemplo, Gluadin WK), Potassium Cetil Phosphate (fosfato cetilo de potasio) (por ejemplo Amphisol K, Crodafos CKP), Sodium Alquilsulfate (alquilsulfato de sodio) (por ejemplo Lanette E), Sucrose Ester (éster de sacarosa) (por ejemplo, Crodesta F-10, F-20, F-50, F-70, F-110, F-160, SL-40, Emulgade® Sucro), alcoholes grasos, ácidos grasos etoxilados y/o propoxilados, aceites de ricino o aceites de ricino hidrogenados (por ejemplo, Eumulgin B2, B2, B3, L, HRE 40, HRE 60, RO 40, Cremophor HRE 40, HRE 60, L, WO 7, Dehimuls HRE 7, Arlancel 989), PEG-30 dipoliolhidroxistearato (por ejemplo, Arlancel P 135, Dehimuls LE), ésteres de sorbitán, ésteres de sorbitán etoxilados y/o propoxilados así como sus mezclas. Una mezcla particularmente efectiva de está compuesta de poliglicerilo-2 dipoliolhidroxistearato y lauril glucósidos y glicerina (por ejemplo, Eumulgin VL 75). Además son adecuados poliglicerilo-4

35

40

45

50

diisostearato/polihidroxistearato/sebacato (Isolan® GPS), diisostearoilo poliglicerilo-3 diisostearato (por ejemplo Isolan PDI), sales alcalinas de acilglutamato (por ejemplo, Eumulgin SG).

5 Como emulsionantes lipófilos de agua en aceite son adecuados en principio emulsionantes con un valor de HLB de 1 a 8, que se recopilan en numerosas tablas y son conocidos para el técnico en la materia. Algunos de estos emulsionantes se listan, por ejemplo, en Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3. Edición, 1979, volumen 8, página 913. Para productos etoxilados también puede calcularse el valor de HLB según la siguiente fórmula: $HLB = (100 - L) : 5$, en cuyo caso L es la fracción de peso de los grupos lipofílicos, es decir de los grupos alquilo grasos o acilo grasos en porcentaje de peso, en los productos de adición de óxido de etileno.

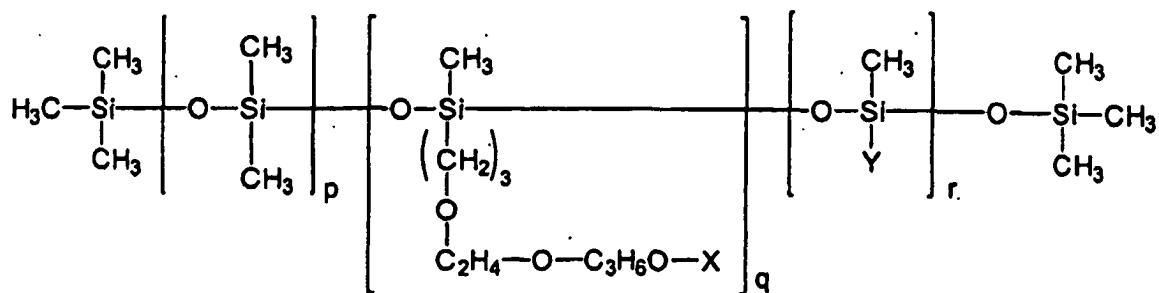
10 Particularmente ventajosos del grupo de los emulsionantes agua en aceite son los ésteres parciales de polioles, principalmente de polioles de C₄-C₆, como por ejemplo ésteres parciales del pentaeritritol o ésteres de azúcar, por ejemplo diestearato de sacarosa, monoisostearato de sorbitán, sesquiosostearato de sorbitán, diisostearato de sorbitán, triisostearato de sorbitán, monooleato de sorbitán, sesquioleato de sorbitán, dioleato de sorbitán, trioleato de sorbitán, monoerucato de sorbitán, sesquierucato de sorbitán, dierucato de sorbitán, trierucato de sorbitán, monoricinoleato de sorbitán, sesquiricinoleato de sorbitán, diricinoleato de sorbitán, triricinoleato de sorbitán, monohidroxistearato de sorbitán, sesquihidroxistearato de sorbitán, dihidroxistearato de sorbitán, trihidroxistearato de sorbitán, monotartrato de sorbitán, sesquitartrato de sorbitán, ditartrato de sorbitán, tritartrato de sorbitán, monocitrato de sorbitán, sesquicitrato de sorbitán, dicitrato de sorbitán, tricitrato de sorbitán, monomaleato de sorbitán, sesquimaleato de sorbitán, dimaleato de sorbitán, trimaleato de sorbitán así como sus mezclas técnicas. Como emulsionantes también son adecuados los productos de adición de 1 a 30, preferentemente 5 a 10 moles de óxido de etileno a los ésteres de sorbitán mencionados.

25 Según la formulación puede ser ventajoso emplear adicionalmente al menos un emulsionante del grupo de los emulsionantes no iónicos aceite en agua (valor HLB: 8-18) y/o solubilizantes. En este caso se trata, por ejemplo, de productos de adición de óxido de etileno ya mencionados preliminarmente con un grado de etoxilación correspondientemente alto, por ejemplo 10 - 20 unidades de óxido de etileno para emulsionantes de aceite en agua y 20 - 40 unidades de óxido de etileno para los llamados solubilizantes. De acuerdo con la invención, son particularmente ventajosos como emulsionantes de aceite en agua son Cetareth-12 y PEG-20 estearato. Como solubilizantes son preferiblemente adecuados Eumulgin® HRE 40 (INCI: PEG-40 Hydrogenated Castor Oil), Eumulgin® HRE 60 (INCI: PEG-60 Hydrogenated Castor Oil), Eumulgin® L (INCI: PPG-1-PEG-9 Laurylglycoether), así como Eumulgin® SML 20 (INCI: Polysorbat-20).

30 Emulsionantes no iónicos del grupo de los alquiloligoglicósidos son particularmente amigables con la piel y, por lo tanto, preferiblemente adecuados como emulsionantes de aceite en agua. Alquilmono- y - oligoglicósidos de C₈-C₂₂, su preparación y su uso son conocidos del estado de la técnica. Su preparación se efectúa principalmente mediante reacción de glucosa o de oligosacáridos con alcoholes primarios que tienen 8 a 22 átomos de C. Respecto del residuo de glicósido es válido que son adecuados tanto los monoglicósidos, en los que un residuo de azúcar cíclico está enlazado al alcohol graso, como también glicósidos oligoméricos con un grado de oligomerización hasta preferentemente cerca de 8. En este caso, el grado de oligomerización es un valor estadístico promedio al cual le sirve de fundamento una distribución de homólogos usual para tales productos técnicos. Los productos que están disponibles bajo la denominación Plantacare® contienen un grupo alquilo de C₈-C₁₆ enlazado como glucósido a un residuo oligoglucósido, cuyo grado promedio de oligomerización se encuentra de 1 a 2. Las acilglucamidas derivadas de glucamina también son adecuadas como emulsionantes no iónicos. De acuerdo con la invención se prefiere un producto que se vende bajo la denominación Emulgade® PL 68/50 de la Cognis Deutschland GmbH y representa una mezcla 1:1 de alquilpoliglucósidos y alcoholes grasos. De acuerdo con la invención también es aplicable una mezcla de lauril glucósidos, poligliceril-2-dipolihidroxistearato, glicerina y agua, que se encuentra en el comercio bajo la denominación Eumulgin® VL 75.

45 Como emulsionantes se toman en consideración, además, sustancias como lecitina y fosfolípidos. Como ejemplos de lecitina natural pueden mencionarse las cefalinas que también se denominan ácidos fosfatídicos y representan derivados de los ácidos 1,2-diacil-sn-gliceril-3-fosfóricos. Por contraste con esto, por fosfolípidos se entienden habitualmente mono- y preferentemente diésteres del ácido fosfórico con glicerina (fosfato de glicerina), que en general se cuentan entre las grasas. Además, también se consideran esfingosinas o esfingolípidos.

50 Como emulsionantes pueden estar contenidos, por ejemplo, emulsionantes de silicona. Estos pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo de los copolios de alquilmética y/o copolios de alquil-dimética, principalmente del grupo de los compuestos que se caracterizan por la siguiente estructura química:



En la que X e Y independientemente entre sí se seleccionan del grupo de H (hidrógeno) y de los grupos alquilo ramificados o no ramificados, grupos acilo con 1-24 átomos de carbono, p representa un número de 0-200, q representa un número de 1-40, y r representa un número de 1-100.

5 Un ejemplo de emulsionantes de silicona a usarse de manera particularmente ventajosa en el contexto de la presente invención son copoliolos de dimeticona, los cuales se venden por la empresa Edeik Goldschmidt bajo las denominaciones comerciales AXILR B 8842, ABILR B 8843, ABILR B 8847, ABILR B 8851, ABILR B 8852, ABILR B 8863, ABILR B 8873 y ABILRB 88183.

10 Otro ejemplo de sustancias con superficie activa a usarse de manera particularmente ventajosa en el contexto de la invención es la cetil PEG/PPG-10/1 dimeticona (copoliol de cetil dimeticona), la cual es vendida por la empresa Edeik-Goldschmidt bajo la denominación comercial ABILR EM 90.

Otro ejemplo de sustancias con superficie activa a usarse en el contexto de la presente invención es el copoliol de ciclometicona dimeticona el cual se vende por Edeik Goldschmidt bajo la denominación comercial ABILREM 97 y ABILRWE 09. Lauril PEG/PPG-18/18 meticona (copoliol de laurilmeticona) se ha destacado de manera muy particularmente ventajosa y se encuentra disponible bajo la denominación comercial Dow Corning® 5200 Formulation Aid de la sociedad Dow Corning Ltd.

20 Otro emulsionante de silicona ventajoso es octil dimeticona etoxi glucósido de la empresa Wacker. Para una emulsión agua en aceite de silicona de acuerdo con la invención pueden emplearse todos los emulsionantes conocidos para este tipo de emulsión. De acuerdo con la invención, los emulsionantes agua en silicona particularmente preferidos son aquí cetil PEG/PPG- 10/1 dimeticona y lauril PEG/PPG-18/18 meticona [por ejemplo ABILR EM 90 Edeik Goldschmidt), DC5200 Formulation Aid (Dow Corning)] así como mezclas cualesquiera de ambos emulsionantes.

25 Como co-emulsionantes pueden emplearse igualmente surfactantes. Los surfactantes son sustancias anfífilas que pueden disolver sustancias orgánicas, apolares en agua. A causa de su estructura molecular específica que tiene al menos una parte de la molécula hidrófila y otra hidrófuga, proporcionan una reducción de la tensión superficial del agua, la humectación de la piel, la facilitación del desprendimiento y disolución de la mugre, un lavado fácil y – según se desee – regulación de espuma.

30 Como co-emulsionantes pueden estar contenidos surfactantes aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros o zwitteriónicos. En preparaciones cosméticas que contienen surfactantes, como por ejemplo geles para ducha, baños de espuma, champús, etc. preferentemente está contenido un surfactante aniónico.

35 Ejemplos típicos de surfactantes no iónicos son éteres de poliglicol y alcohol graso, éteres de poliglicol y alquilfenol, ésteres de poliglicol y ácido graso, éteres de poliglicol y amida de ácido graso, éteres de poliglicol y amina grasa, triglicéridos alcoxilados, éteres mixtos o formales mixtos, alqu(en)iloligoglicósidos oxidados parcialmente de manera opcional o derivados de ácido glucorónico, N-alquilglucamidas de ácido graso, hidrolizados de proteína (principalmente productos vegetales a base de trigo), ésteres de ácido graso y polioliol, ésteres de azúcar, ésteres de sorbitán, polisorbatos y aminóxidos. Siempre que los surfactantes no iónicos contienen cadenas de poliglicoléter, éstos pueden tener una distribución de homólogos convencional, aunque preferentemente una distribución estrecha de homólogos.

40 Como surfactantes zwitteriónicos se denominan aquellos compuestos tensioactivos que tienen en la molécula al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo -COO(⁻) o -SO₃(⁻). Surfactantes zwitteriónicos particularmente adecuados son las llamadas betaínas como los N-alquil-N,N-dimetilamonoglicinatos, por ejemplo el glicinato de cocoalquildimetilamonio, glicinato de N-acil-aminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el glicinato de

cocoacilaminopropildimetilamonio, y 2-alquil-3-carboxilmetil-3-hidroxiethylimidazolina respectivamente con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo o acilo así como el glicinato de cocoacilaminoethylhidroxietilcarboximetilo. Un surfactante zwitteriónico preferido es el derivado de amida de ácido graso conocido bajo la denominación INCI como Cocamidopropyl Betaine.

- 5 Principalmente como co-surfactantes son adecuados los surfactantes anfóteros. Por surfactantes anfóteros se entienden aquellos compuestos tensioactivos que, aparte de un grupo alquilo o acilo de C₈-C₁₈, contienen en la molécula al menos un grupo amino libre y al menos un grupo -COOH- o -SO₃H y son capaces de formar sales internas. Ejemplos de surfactantes anfóteros adecuados son N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxiethyl-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos respectivamente con cerca de 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo. Surfactantes anfóteros particularmente preferidos son el aminopropionato de N-cocoalquilo, el aminopropionato de cocoacilaminoethyl y la acilsarcosina de C₁₂₋₁₈.

- 15 Ejemplos típicos de surfactantes anfóteros o zwitteriónicos son alquilbetainas, alquilamidobetainas, aminopropionatos, aminoglicinatos, imidazoliniobetainas y sulfobetainas. Los surfactantes mencionados son exclusivamente compuestos conocidos. Respecto de la estructura y de la preparación de estas sustancias puede hacerse referencia a trabajos sinópticos pertinentes en este campo. Ejemplos típicos de surfactantes suaves particularmente adecuados, es decir surfactantes que son particularmente tolerados por la piel, son éteres sulfatos de poliglicol de alcohol graso, sulfatos de monoglicérido, mono- y/o dialquilsulfosuccinatos, isetionatos de ácido graso, sarcosinatos de ácido graso, tauridas de ácido graso, glutamatos de ácido graso, sulfonatos de α -olefina, ácidos étercarboxílicos, alquiloligoglucósidos y/o sus mezclas con carboxilatos de alquiloligoglucósidos, glucamidas de ácido graso, alquilamidobetainas, anfoacetales y/o condensados de ácidos grasos de proteína, estos últimos a base de proteínas de trigo o sus sales.

- 25 Surfactantes aniónicos se caracterizan por un grupo aniónico solubilizante en agua como, por ejemplo, un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un residuo lipofílico. Surfactantes aniónicos que son tolerados por la piel son conocidos por el experto en la materia en gran número a partir de los manuales especializados y se encuentran disponibles en el comercio. Estos son, principalmente, sulfatos de alquilo en forma de sus sales de metal alcalino, de amonio o de alcanolamónio étersulfatos de alquilo, étercarboxilatos de alquilo, isetionatos de acilo, sarcosinatos de acilo, aciltaurinas con grupos alquilo o acilo lineales que tienen 12 a 18 átomos de C, así como sulfosuccinatos y acilglutamatos en forma de sus sales de metal alcalino o de amonio.

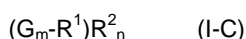
- 30 Ejemplos típicos de surfactantes aniónicos son jabones, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos, sulfonatos de olefina, éter sulfonatos de alquilo, éter sulfonatos de glicerina, éster sulfonatos de α -metilo, ácidos sulfograsos, sulfatos de alquilo, éter sulfatos de alcohol graso, éter sulfatos de glicerina, éter sulfatos de ácido graso, éter sulfatos hidroximixtos, (éter)sulfatos de monoglicérido, (éter)sulfatos de amida de ácido graso, mono- y dialquilsulfosuccinatos, mono- y dialquilsulfosuccinamatos, sulfotriglicéridos, jabones de amida, ácidos éter carboxílicos y sus sales, isetionatos de ácido graso, sarcosinatos de ácido graso, tauridas de ácido graso, N-acilaminoácidos, como por ejemplo lactilatos de acilo, tartratos de acilo, glutamatos de acilo y aspartatos de acilo, sulfatos de alquiloligoglucósido, carboxilatos de alquiloligoglucósido, condensados de ácido graso de proteína (principalmente productos vegetales a base de trigo) y (éter) fosfatos de alquilo. Siempre que los surfactantes aniónicos contienen cadenas de éter de poliglicol, éstas pueden presentar una distribución de homólogos convencional, aunque preferentemente una distribución de homólogos estrecha.

- 45 Como surfactantes catiónicos pueden usarse principalmente compuestos de amino cuaternarios. Se prefieren haluros de amonio, principalmente cloruros y bromuros, como cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquilmetilamonio, por ejemplo cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetilmetilamonio. Además, los compuestos éster cuaternarios bien biodegradables, como por ejemplo los metosulfatos de dialquilamonio que se venden bajo la marca comercial Stepantex® y metosulfatos de metilhidroxialquildialcooilalquilamonio y los productos correspondientes de la serie de Dehiquart®, se emplean como surfactantes catiónicos. Por la denominación "esterquats" se entienden en general sales cuaternizadas de éster de trietanolamina y ácido graso. Pueden conferir a las preparaciones de la invención una particular sensación de suavidad. Son sustancias conocidas que se preparan de acuerdo con métodos especializados de la química orgánica. Otros surfactantes catiónicos que pueden usarse de acuerdo con la invención representan los hidrolizados de proteína cuaternizados.

Fase oleosa

Las nanoemulsiones de la invención contienen una fase oleosa.

- 55 Otro objeto de la invención se refiere a preparaciones que contienen mezclas de éteres alquílicos y/o alquénílicos de alquil- y/o alquénilpoliglicósidos de la fórmula (I-C)



- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
 - R¹ representa un residuo alquilo y/o alqueniilo de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
 - R² representa un grupo alquilo y/o alqueniilo de C₁ a C₄ en enlace de éter,
- 5
- m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y
 - n representa un número de 1,4 a 2,6

en cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alqueniílicos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12, y al menos una fase oleosa.

10 La fase oleosa está contenida usualmente en cantidades de 0,1 - 90, principalmente 0,1 - 80, principalmente 0,5 a 70, preferible 1 a 60, principalmente 1 a 50 % en peso, principalmente 1 a 40 % en peso, preferentemente 5-25 % en peso y principalmente 5-15 % en peso, respecto de la nanoemulsión respecto de la preparación.

En una forma preferida de realización de la invención, la proporción de peso entre la suma de todos los co-emulsionantes y todos los éteres alquílicos y/o alqueniílicos de alquil- y/o alqueniil(poli)glicósidos y la suma de la fase oleosa es de 0,01 a 1,0, preferentemente 0,05 a 0,75, principalmente 0,07 a 0,5.

15 Para el cálculo de la fase oleosa, la mezcla de éteres alquílicos y/o alqueniílicos de alquil- y/o alqueniil (poli)glicósidos de la fórmula (I-A), (I-B) y (I-C) así como los otros emulsionantes opcionalmente presentes no se incluyen en el cálculo.

La fase oleosa puede contener componentes de aceite, grasa y cera / componentes de cera:

20 Como componentes de aceite se consideran, por ejemplo, alcoholes Guerbet a base de alcoholes grasos con 6 a 18, preferentemente 8 a 10 átomos de carbono, así como otros ésteres adicionales como miristato de miristilo, palmitato de miristilo, estearato de miristilo, isoestearato de miristilo, oleato de miristilo, behenato de miristilo, erucato de miristilo, miristato de cetilo, palmitato de cetilo, estearato de cetilo, isostearato de cetilo, oleato de cetilo, behenato de cetilo, erucato de cetilo, miristato de estearilo, palmitato de estearilo, estearato de estearilo, isostearato de estearilo, oleato de estearilo, behenato de estearilo, erucato de estearilo, miristato de isostearilo, palmitato de isostearilo, estearato de isostearilo, isostearato de isostearilo, oleato de isostearilo, behenato de isostearilo, oleato de isostearilo, miristato de oleilo, palmitato de oleilo, estearato de oleilo, isostearato de oleilo, oleato de oleilo, behenato de oleilo, erucato de oleilo, miristato de behenilo, palmitato de behenilo, estearato de behenilo, isostearato de behenilo, oleato de behenilo, behenato de behenilo, erucato de behenilo, miristato de erucilo, palmitato de erucilo, estearato de erucilo, isostearato de erucilo, oleato de erucilo, behenato de erucilo y erucato de erucilo. Además, son

25 adecuados ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos de C₁₈-C₃₈ con alcoholes grasos lineales o ramificados de C₆-C₂₂, principalmente malato de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihídricos (como, por ejemplo, propilenglicol, dimerdol o trimertriol), triglicéridos a base de ácidos grasos de C₆-C₁₀, mezclas líquidas de mono-/di/triglicéridos a base de ácidos grasos de C₆-C₁₈, ésteres de alcoholes de C₆-C₂₂ y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, principalmente ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos de C₂-C₁₂ con polioles que tienen 2 a 10 átomos de carbono y 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcohol graso de C₆-C₂₂, lineales y/o ramificados, como por ejemplo carbonato de dicaprililo (Cetio10 CC), carbonatos de Guerbet a base de alcoholes grasos que tienen 6 a 18, preferentemente 8 a 10 átomos de C, ésteres del ácido benzoico con alcoholes de C₆-C₂₂, lineales o ramificados (por ejemplo, Finsolv® TN), diéteres alquílicos, lineales o ramificados, simétricos o asimétricos, con 6 a 22 átomos

30 de carbono por grupo alquilo, como por ejemplo éter de dicaprililo (Cetiol® OE), productos de apertura de anillo de ésteres epoxidados de ácido graso con polioles e hidrocarburos o sus mezclas.

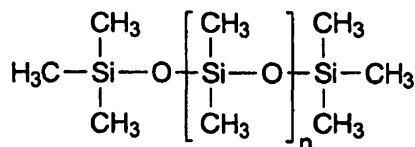
35 Como componentes de aceite igualmente se consideran ésteres de ácidos grasos lineales de C₆-C₂₂ con alcoholes grasos, lineales o ramificados, de C₆-C₂₂, principalmente ésteres de ácidos grasos de C₈ con 2-propilheptanol, tal como se encuentran disponibles bajo el nombre comercial Cetiol® SenSoft (INCI: Propylheptylcarpilate) de la empresa Cognis.

45

Como componentes de aceite se toman en consideración, por ejemplo, aceites de silicona. Pueden presentarse como aceites de silicona cíclicos y/o lineales. Aceites de silicona son compuestos poliméricos sintéticos de alto peso molecular en los que los átomos de silicio se enlazan a través de átomos de oxígeno en forma de cadena y/o de red y las valencias residuales del silicio están saturadas por residuos de hidrocarburos (la mayoría de veces grupos metilo, menos frecuentemente grupos etilo, propilo, fenilo, entre otros). Los aceites de silicona se denominan sistemáticamente como poliorganosiloxanos. Los poliorganosiloxanos sustituidos con metilo que representan los

50

compuestos más significativos de este grupo en términos de cantidad y se distinguen por la siguiente fórmula estructural



5 también se denominan polidimetilsiloxano o dimeticona (INCI). La dimeticona se presenta en diferentes longitudes de cadena o con diferentes pesos moleculares.

10 Poliorganosiloxanos ventajosos en el contexto de la presente invención son, por ejemplo, dimetilpolisiloxano [poli(dimetilsiloxano)], el cual se encuentra disponible, por ejemplo, bajo las denominación comerciales Abil 10 a 10 000 en Edeik Goldschmidt. Además son ventajosos fenilmetilpolisiloxano (INCI: Phenyl Dimeticon, Phenyl Trimeticon), siliconas cíclicas (octametilciclotetrasiloxano o decametilciclopentasiloxano), los cuales también se denominan según INCI como ciclometicona, siliconas amino-modificados (INCI: Amodimeticone) y ceras de silicona, por ejemplo copolímeros de polisiloxano-polialquilena (INCI: Stearyl Dimeticon y Cetyl Dimeticon) y dialcoxidimetilpolisiloxanos (estearoxi dimeticona y behenoxi estearilo dimeticona), los cuales están disponibles como diferentes tipos de cera Abil en Edeik Goldschmidt. Pero también es ventajoso usar otros aceites de silicona en el contexto de la presente invención, por ejemplo cetildimeticona, hexametilciclotrisiloxano, polidimetilsiloxano, poli(metilfenilsiloxano). Siliconas particularmente preferidas de acuerdo con la invención son dimeticona y ciclometicona.

20 Por el término cera/componente de cera usualmente se entienden todas las sustancias, o mezclas de sustancias, naturales u obtenidas sintéticamente con las siguientes propiedades: son de consistencia sólida hasta frágilmente dura, gruesa hasta finamente cristalina, traslúcida hasta opaca y funden por encima de 30°C sin descomposición. Por encima del punto de fusión son poco viscosos y no forman filamentos y muestran una consistencia y solubilidad fuertemente dependientes de la temperatura. De acuerdo con la invención puede emplearse un componente de cera o una mezcla de componentes de cera que se funden a 30 °C o por encima de esto.

25 Como ceras, de acuerdo con la invención, también pueden emplearse grasas y sustancias similares a las grasas con consistencia del tipo de las ceras, en tanto tengan el punto de fusión requerido. A estas pertenecen, entre otros, grasas (triglicéridos), mono- y diglicéridos, ceras naturales y sintéticas, alcoholes grasos y de cera, ácidos grasos, ésteres de alcoholes grasos y ácidos grasos así como amidas de ácido graso o mezclas cualesquiera de estas sustancias.

30 Por grasas se entienden triacilglicerinas, es decir ésteres triples de ácidos grasos con glicerina. Preferiblemente contienen residuos de ácido graso saturados, no ramificados e insustituídos. También pueden ser ésteres mixtos, es decir ésteres triples de glicerina con diferentes ácidos grasos. De acuerdo con la invención pueden emplearse, y son particularmente bien adecuados como factores de consistencia, los llamados aceites y grasas hidrogenadas que se obtienen mediante hidrogenación parcial. Se prefieren grasas y aceites vegetales hidrogenados, por ejemplo aceite de ricino hidrogenado, aceite de maní, aceite de soja, aceite de colza, aceite de nabina, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de linaza, aceite de almendras, aceite de maíz, aceite de olivas, aceite de ajonjolí (sésamo), manteca de cacao y grasa de coco.

35 Entre otros, son adecuados los ésteres triples de glicerina con ácidos grasos de C₁₂-C₆₀ y principalmente ácidos de C₁₂-C₃₆. Entre estos se cuenta aceite de ricino hidrogenado, un éster triple de glicerina y de un ácido hidroxisteárico que se encuentra disponible en el comercio, por ejemplo bajo la denominación Cutina HR. Igualmente son adecuados triestearato de glicerina, tribehenato de glicerina (por ejemplo, Syncrowax HRC), tripalmitato de glicerina o las mezclas de triglicéridos conocidas bajo la denominación Syncrowax HGCL, con la condición de que el punto de fusión de los componentes de cera o de la mezcla esté en 30 °C o por encima.

40 Como componentes de cera de acuerdo con la invención pueden emplearse principalmente mono- y diglicéridos o mezclas de estos glicéridos parciales. Entre las mezclas de glicéridos que pueden emplearse de acuerdo con la invención se cuentan los productos Novata AB y Novata B (mezcla de mono-, di- y triglicéridos de C₁₂-C₁₈) y Cutina MD o Cutina GMS (estearato de glicerilo), comercializados por la empresa Cognis Deutschland GmbH & Co. KG.

45 Entre los alcoholes grasos que pueden emplearse de acuerdo con la invención como componentes de cera se cuentan los alcoholes grasos de C₁₂-C₅₀. Los alcoholes grasos pueden obtenerse de grasas, aceites y ceras naturales, como por ejemplo alcohol miristílico, 1-pentadecanol, alcohol cetílico, 1-heptadecanol, alcohol estearílico,

1-nonadecanol, alcohol araquidílico, 1-heneicosanol, alcohol behenílico, alcohol brasidílico, alcohol lignocerílico, alcohol cerílico o alcohol miricílico. De acuerdo con la invención se prefieren alcoholes grasos saturados, no ramificados. Pero de acuerdo con la invención también pueden usarse alcoholes grasos insaturados, ramificados o no ramificados como componentes de cera, siempre que tengan el punto de fusión requerido. De acuerdo con la invención también pueden emplearse segmentos de alcohol graso tal como se producen en el caso de la reducción de grasas y aceites de procedencia natural, como por ejemplo sebo de bovino, aceite de cacahuete, aceite de nabina, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de palmiste, aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de maíz, aceite de colza, aceite de ajonjolí, manteca de cacao y grasa de coco. Pero también pueden usarse alcoholes sintéticos, por ejemplo los alcoholes grasos lineales, de números pares, de la síntesis de Ziegler (alfoles) o los alcoholes ramificados parcialmente de la oxosíntesis (dobanoles). De acuerdo con la invención son adecuados de manera particularmente preferida los alcoholes grasos de C₁₄-C₂₂, los cuales se comercializan, por ejemplo, por la Cognis Deutschland GmbH bajo la denominación Lanette 18 (alcohol de C18), Lanette 16 (alcohol de C16), Lanette 14 (alcohol de C14), Lanette O (alcohol de C16/C18) y Lanette 22 (alcohol de C18/C22). Los alcoholes grasos confieren a las composiciones una sensación más seca para la piel que los triglicéridos y, por lo tanto, se prefieren más que éstos últimos.

Como componentes de cera también pueden emplearse ácidos grasos de C₁₄-C₄₀ o sus mezclas. A éstos pertenecen, por ejemplo, el ácido mirístico, pentadecanoico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecanoico, aráquico, behénico, lignocérico, cerótico, melísico, erúxico y elaeosteárico así como ácidos grasos sustituidos, como por ejemplo ácido 12-hidroxiesteárico, y las amidas o monoetanolamidas de los ácidos grasos, en cuyo caso este listado tiene carácter de ejemplo y no es restrictivo.

De acuerdo con la invención pueden usarse, por ejemplo, ceras vegetales naturales, como cera de candelilla, cera de carnauba, cera de Japón, cera de esparto, cera de corcho, cera de guaruma, cera de germen de arroz, cera de caña de azúcar, cera de ouricury, cera de montana, cera de girasol, cera de frutas como cera de naranja, cera de limón, cera de pomelo, cera de laurel (= cera de mirica) y ceras de origen animal como, por ejemplo, cera de abejas, cera de goma laca, blanco de ballena, cera de lana y grasa de uropigio. En el contexto de la invención puede ser ventajoso emplear ceras hidrogenadas o endurecidas. Entre las ceras naturales que pueden usarse de acuerdo con la invención también se cuentan las ceras minerales, como por ejemplo ceresina y ozoquerita o las ceras petroquímicas, como por ejemplo petrolato, ceras parafínicas y microceras. Como componentes de ceras también pueden usarse ceras modificadas químicamente, principalmente las ceras duras como, por ejemplo, ceras de éster de montana, ceras de sasol y ceras de jojoba hidrogenadas. Entre las ceras sintéticas que pueden emplearse se cuentan, por ejemplo, ceras de polialquileno y ceras de polietilenglicol de tipo cera. De acuerdo con la invención se prefieren ceras vegetales.

Los componentes de cera pueden seleccionarse de la misma manera del grupo de los ésteres de cera de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados, y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados, del grupo de los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos (por ejemplo, ácido 12-hidroxiesteárico) y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o no ramificados, así como además del grupo de los lactidos de ácidos hidroxicarboxílicos de cadena larga. Un ejemplo de tales ésteres son los alquilestearatos de C₁₆-C₄₀, alquilestearatos de C₂₀-C₄₀ (por ejemplo Kesterwachs K82H), ésteres dialquílicos de C₂₀-C₄₀ de ácidos diméricos, alquilhidroxiestearoilestearatos de C₁₈-C₃₈ o alquilerucatos de C₂₀-C₄₀. También pueden emplearse ceras de abejas de alquilo de C₃₀-C₅₀, citrato de triestearilo, citrato de triisosteárico, heptanoato de estearilo, octanoato de estearilo, citrato de trilaurilo, dipalmitato de etilenglicol, distearato de etilenglicol, di(12-hidroxistearato) de etilenglicol, estearato de estearilo, estearato de palmitilo, behenato de estearilo, éster de cetilo, behenato de cetearilo y behenato de behenilo. Aquí también se consideran glicéridos parciales de ácido graso, es decir mono- y/o diésteres técnicos de la glicerina con ácidos grasos que tienen 12 a 18 átomos de carbono como, por ejemplo, mono/di-laurato, -palmitato, -miristato o -estearato de glicerina.

Como ceras son adecuados, además, ceras perflicantes. Como ceras perflicantes, principalmente para el empleo en formulaciones surfactantes, se consideran por ejemplo: ésteres de alquilenglicol, especialmente diestearato de etilenglicol; alcanolamidas de ácido graso, especialmente dietanolamida de ácido graso de coco; glicéridos parciales, especialmente monoglicérido de ácido esteárico; ésteres de ácidos carboxílicos polibásicos, opcionalmente hidroxisustituidos con alcoholes grasos que tienen 6 a 22 átomos de carbono, especialmente ésteres de cadena larga del ácido tartárico; sustancias grasas como, por ejemplo, alcoholes grasos, cetonas grasas, aldehídos grasos, éteres grasos y carbonatos grasos que en suma tienen al menos 24 átomos de carbono, especialmente laurona y éter diestearílico; ácidos grasos como ácido esteárico, ácido hidroxisteárico o ácido behénico, productos de apertura de anillo de epóxidos de olefina que tienen 12 a 22 átomos de carbono con alcoholes grasos que tienen 12 a 22 átomos de carbono y/o polioles que tienen 2 a 15 átomos de carbono y 2 a 10 grupos hidroxilo así como sus mezclas.

De manera sorprendente se encontró que las nanoemulsiones de la invención son adecuadas principalmente para solubilizar filtros de protección solar-UV solubles en aceite. Un objeto de la invención se refiere a formulaciones que contienen nanoemulsiones según la reivindicación 1 y al menos un filtro de protección solar – UV, preferentemente un filtro de protección solar –UV que es soluble en aceite.

Sorprendentemente se encontró que las mezclas de éteres de la invención, de la fórmula (I-C), son principalmente adecuados para solubilizar filtros de protección solar – UV que son solubles en aceite.

Un objeto de la invención se refiere a formulaciones que contienen mezclas de éteres alquílicos y/o alquénílicos de alquil- y/o alquénilpoliglicósidos de la fórmula (I-C)



- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R^1 representa un residuo alquilo y/o alquénilo de C_6 a C_{22} en enlace de acetal,
- R^2 representa un grupo alquilo y/o alquénilo de C_1 a C_4 en enlace de éter,
- m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y
- n representa un número de 1,4 a 2,6

en cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquénílicos contienen un residuo R^1 con una cadena de C mayor o igual a 12, y al menos un filtro de protección solar – UV, preferentemente a un filtro de protección solar que es soluble en aceite.

De acuerdo con la invención como filtros de protección solar-UV son adecuadas sustancias orgánicas líquidas o cristalinas a temperatura ambiente (filtros de protección solar) que son capaces de absorber rayos ultravioleta y emitir la energía absorbida en forma de radiación de ondas más largas, por ejemplo calor. Los filtros UV pueden ser solubles en aceite o solubles en agua. Como filtros UV-B solubles en aceite o filtros de UV A/B de amplio espectro que son típicos pueden mencionarse, por ejemplo:

- 3-Bencilidenalcanfor o 3-bencilidennoralcanfor (Mexoril SDS 20) y sus derivados, por ejemplo 3-(4-metilbenciliden) alcanfor, tal como se describe en la EP 0693471 B1
- 3-(4'-Trimetilamonio)benciliden-bornan-2-on-metilsulfato (Mexoryl SO)
- 3,3'-(1,4-Fenilendimetin)-bis(7,7-dimetil-2-oxobiciclo-[2.2.1]heptan-1-ácido metanosulfónico) y sales (Mexoryl SX)
- 3-(4'-Sulfo)-benciliden-bornan-2-ona y sales (Mexoryl SL)
- Polímero de N-((2 y 4)- [2-oxoborn-3-iliden)metil]bencil)acrilamida (Mexoryl SW)
- 2-(2H-Benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metil-3-(1,3,3,3-tetrametil-1-(trimetilsililoxi) disiloxanil)propil) fenol (Mexoryl XL)
- Derivados de ácido 4-aminobenzoico, preferentemente éster 2-etilhexílico de ácido 4-(dimetilamino)benzoico, éster 2-octílico de ácido 4-(dimetilamino)benzoico y éster amílico de ácido 4-(dimetilamino)benzoico;
- Ésteres del ácido cinámico, preferentemente éster 2-etilhexílico de ácido 4-metoxicinámico, éster propílico de ácido 4-metoxicinámico, éster isoamílico de ácido 4-metoxicinámico, éster 2-etilhexílico de ácido 2-ciano-3,3-fenilcinámico (octocrileno);
- Ésteres del ácido salicílico, preferentemente éster 2-etilhexílico de ácido salicílico, éster 4-isopropilbencilico de ácido salicílico, éster homomentílico de ácido salicílico;
- Derivados de la benzofenona, preferentemente 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona;
- Ésteres del ácido benzalmalónico, preferentemente éster di-2-etilhexílico de ácido metoxibenzmalónico;
- Derivados de triazina, como por ejemplo 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)-1,3,5-triazina y 2,4,6-tris[p-(2-etilhexil-oxicarbonil)anilino]-1,3,5-triazina (Uvinul T 150) tal como se describe en la EP 0818450 A1

o éster 2-etilhexílico de ácido 4,4'-[(6-[4-((1,1-dimetiletil)amino-carbonil)fenil-amino]-1,3,5-triazin-2,4-diil)diimino] bis(benzoico) (Uvasorb® HEB);

- 2,2-(Metilen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)fenol) (Tinosorb M);
- 2,4-Bis[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxifenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina (Tinosorb S);
- 5 ➤ Propan-1,3-diona, como por ejemplo 1-(4-ter.butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propan-1,3-diona;
- Derivados de cetotriciclo(5.2.1.0)decano, como se describe en la EP 0694521 B1;
- Dimeticodietilbenzalmalonato (Parsol SLX).

Como filtros UV que son solubles en agua se toman en consideración:

- 10 ➤ Ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales de metal alcalino, alcalino térreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio y glucamonio;
- Ácido 2,2-(1,4-fenilen)bis(1H-bencimidazol-4,6-disulfónico, sal monosódica) (Neo Heliopan AP)
- Derivados de benzofenonas, preferentemente ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenon-5-sulfónico y sus sales;
- Derivados del ácido sulfónico de 3-bencilidenalcanfor, como por ejemplo ácido 4-(2-oxo-3-bornilidenmetil)-bencenosulfónico y ácido 2-metil-5-(2-oxo-3-borniliden)sulfónico y sus sales.

- 15 En una forma preferida de realización de la invención, las nanoemulsiones o las preparaciones de la invención contienen, al menos, un filtro de protección solar-UV soluble en aceite, así como al menos un filtros de protección solar-UV soluble en agua.

- 20 Como filtros UV-A típicos se consideran principalmente derivados del benzoilmetano, como por ejemplo 1-(4'-ter.butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propan-1,3-diona, 4-ter.-butil-4'-metoxidibenzoilmetano (Parsol® 1789), 1-fenil-3-(4'-isopropilfenil)-propan-1,3-diona así como compuestos de enamina, tal como se describe en al DE 19712033 A1 (BASF), así como ácido benzoico, éster hexílico 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoilo], (Uvinul® A plus).

- 25 Los filtros UV-A y UV-B también pueden emplearse obviamente en mezclas. Combinaciones particularmente ventajosas se componen de los derivados del benzoilmetano, por ejemplo 4-ter.-butil-4'-metoxidibenzoilmetano (Parsol® 1789) y éster 2-etil-hexílico de ácido 2-ciano-3,3-fenilcinámico (octocrileno) en combinación con ésteres del ácido cinámico, preferentemente éster 2-etilhexílico de ácido 4-metoxicinámico y/o éster propílico de ácido 4-metoxicinámico y/o éster isoamílico de ácido 4-metoxicinámico. Ventajosamente se logran combinaciones de este tipo con filtros solubles en agua como, por ejemplo, ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfónico y sus sales de metal alcalino, alcalino térreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio y glucamonio.

- 30 Como filtros de protección solar-UV son adecuadas principalmente las sustancias aprobadas de acuerdo con el Anexo VII de la Directiva de la Comisión (en la versión de Commission Directive 2005/9/EC of 28 January 2005 amending Council Directive 76/768/EEC, concerning cosmetic products, for the purposes of adapting Annexes VII thereof to technical progress) a la cual se hace aquí referencia explícita.

- 35 Las nanoemulsiones de la invención y las preparaciones de la invención también pueden contener pigmentos protectores solares que son insolubles, más precisamente óxidos o sales de metal finamente dispersos. Ejemplos de óxidos de metal adecuados son principalmente óxido de cinc y óxido de titanio y además óxidos de hierro, de circonio, de silicio, de manganeso, de aluminio y cerio, así como sus mezclas. Como sales pueden emplearse silicatos (talco), sulfato de bario o estearato de cinc. Los óxidos y sales se usan en forma de los pigmentos para emulsiones que cuidan y protegen la piel y también para cosméticos decorativos. Las partículas debían tener un diámetro promedio de menos de 100 nm, preferentemente entre 5 y 50 nm y principalmente entre 15 y 30 nm.
- 40 Pueden tener una forma esférica aunque también pueden emplearse aquellas partículas que poseen una forma elipsoide o una forma que se deriva de alguna otra manera de la figura esférica. Los pigmentos también pueden tratarse en su superficie, es decir que pueden hacerse hidrófilos o hidrófugos. Ejemplos típicos son dióxidos de titanio recubiertos, como por ejemplo dióxido de titanio T 805 (Degussa) o Eusolex® T, Eusolex® T-2000, Eusolex® T-Aqua, Eusolex® AVO, Eusolex® T-ECO, Eusolex® T-OLEO y Eusolex® T-S (Merck). Ejemplos son óxidos de cinc,
- 45 como por ejemplo óxido de cinc neutro, óxido de cinc NDM (Symrise) o Z-Cote® (BASF) o SUNZnO-AS y SUNZnO-NAS (Sunjun Chemical Co. Ltd.). Como agentes de recubrimiento que son hidrófugos se toman en consideración ante todo siliconas y en tal caso especialmente trialcocioxitilsilanos o simeticonas. En agentes de protección solar se emplean preferiblemente los llamados micro- o nanopigmentos. Preferentemente se usa óxido de cinc micronizado.

Otros filtros de protección solar – UV adecuados pueden inferirse de la sinopsis de P.Finkel en SÖFW-Journal 122, 8/1996, páginas 543-548 así como Parf.Kosm. 80. Volumen, No. 3/1999, páginas 10 a 16.

Además de ambos grupos previamente mencionados de las sustancias protectoras solares también pueden emplearse agentes protectores solares del tipo de los antioxidantes, los cuales interrumpen la cadena de reacción fotoquímica que se inicia cuando la radiación UV penetra en la piel. Ejemplos típicos de estos son aminoácidos (por ejemplo, glicina, histidina, tirosina, triptofano) y sus derivados, imidazoles (por ejemplo, ácido urocánico) y sus derivados, péptidos como D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y sus derivados (por ejemplo anserina), carotenoides, carotenos (por ejemplo caroteno, caroteno, licopeno) y sus derivados, ácido clorogénico y sus derivados, ácido lipoico y sus derivados (por ejemplo, ácido dihidrolipoico), aurotioglucosa, propiltiouracilo y otros tioles (por ejemplo, tioredoxina, glutatona, cisteína, cistina, cistamina y sus ésteres de glicosilo, N-acetilo, metilo, etilo, propilo, amilo, butilo y laurilo, palmitoilo, oleilo, linoleilo, colesterilo y glicerilo) así como sus sales, tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de diestearilo, ácido tiodipropiónico y sus derivados (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales) así como compuestos de sulfoximina (por ejemplo butioninsulfoximina, homocisteinsulfoximina, butioninsulfona, penta-, hexa-, heptationinsulfoximina) en dosis toleradas muy bajas (por ejemplo pmol hasta mol/kg), además agentes quelantes (de metal) (por ejemplo ácidos α -hidroxigrasos, ácido palmítico, ácido fítico, lactoferrina), α -hidroxiácidos (por ejemplo, ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico), ácido húmico, ácido gálico, extractos biliares, bilirrubina, biliverdina, EDTA, EGTA y sus derivados, ácidos grasos insaturados y sus derivados (por ejemplo, ácido gamma-linolénico, ácido linoleico, ácido oleico), ácido fólico y sus derivados, ubiquinona y ubiquinol y sus derivados, vitamina C y derivados (por ejemplo, palmitato de ascorbilo, fosfato de Mg ascorbilo, acetato de ascorbilo), tocoferoles y derivados (por ejemplo acetato de vitamina E), vitamina A y derivados (palmitato de vitamina A) así como benzoato de coniferilo de la resina de benzoina, ácido rutínico y sus derivados, α -glicosilrutina, ácido ferúlico, furfurilidenglucitol, carnosina, butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol, ácido resinoso nordihidroguayaretico, ácido nordihidroguayaretico, trihidroxibutirofenona, ácido úrico y sus derivados, manosa y sus derivados, superóxido-dismutasa, cinc y sus derivados (por ejemplo ZnO, ZnSO₄), selenio y sus derivados (por ejemplo, selenio-metionina), estilbenos y sus derivados (por ejemplo, óxido de estilbeno, óxido de trans-estilbeno) y los derivados adecuados según la invención (sales, ésteres, éteres, azúcar, nucleótidos, nucleósidos, péptidos y lípidos) de estas sustancias activas mencionadas.

En una forma preferida de realización de la invención las nanoemulsiones o las preparaciones de la invención contienen al menos un filtro de protección solar – UV seleccionado del grupo que se compone de 4-metilbencilideno alcanfor, benzofenona-3, butil metoxidibenzoilmetano, bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazinas, metileno bis-benzotriazolilo tetrametilbutilfenol, dietilhexil butamido triazona, etilhexil triazona y dietilamino hidroxibenzoil hexil benzoato, 3-(4'-trimetilamonio) benziliden- bornan-2-on-metilsulfato, ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetin)-bis(7,7-dimetil-2-oxobicyclo-[2.2.1]heptan-1-metanosulfónico) y sus sales, 3-(4'-sulfo)-benzilidenbornan-2-ona y sus sales, polímero de N-((2 y 4)-[2-oxoborn-3-iliden)metil]benzil]acrilamida, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metil-3-(1,3,3,3-tetrametil-1-(trimetilsililoxi)disiloxanil)propil)fenol, dimeticodietilbenzalmalonato y sus mezclas.

Estos filtros de protección solar - UV se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo los siguientes nombres comerciales:

NeoHeliopan®MBC (INCI: 4-metilbencilideno alcanfor; productor: Symrise); NeoHeliopan® BB (INCI: Benzofenone-3, productor: Symrise); Parsol®1789 (INCI: Butyl Methoxydibenzoilmethane, productor: Hoffmann-La Roche (Givaudan)); Tinosorb®S (INCI: Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine); Tinosorb®M (INCI: Methylene Bis-Benzotriazolil Tetramethylbutylphenol); productor: Ciba Specialty Chemicals Corporation; Uvasorb®HEB (INCI: Diethylhexyl Butamido Triazone, productor: 3V Inc.), Uvinul®T 150 (INCI: Etilhexil Triazone, productor: BASF AG); Uvinul® A plus (INCI: Diethylamino Hydroxybenzoil Hexyl Benzoate; productor: BASF AG; Mexoryl® SO: 3-(4'-trimetilamonio)benziliden-bornan-2-on-metilsulfato, INCI: Camphor Benzalkonium Methosulfate; Mexoryl®SX: ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetin)-bis(7,7- dimetil-2-oxobicyclo-[2.2.1]heptan-1-metanosulfónico), CTFA: INCI Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid; Mexoryl® SL: 3-(4'-sulfo)-benciliden-bornan-2-ona, INCI Benzylidene Camphor Sulfonic Acid; Mexoryl®SW: polímero de N-((2 y 4)-[2-oxoborn-3-iliden)metil]benzil]acrilamida, INCI Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor; Mexoryl®SL: 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metil-3-(1,3,3,3-tetrametil-1-(trimetilsililoxi)disiloxanil)propil) fenol; INCI: DROMETRIZOLE TRISILOXANE; Parsol® SLX: dimeticodietilbenzalmalonato, INCI Polysilicone-15.

Las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención pueden contener los filtros de protección solar – UV en cantidades de 0,5 a 30 % en peso, preferentemente 2,5 a 20 % en peso, particularmente preferible 5 - 15 % en peso – respecto de la nanoemulsión o respecto de la preparación de la invención.

De manera sorprendente se encontró que las nanoemulsiones de la invención son adecuadas principalmente para solubilizar vitaminas solubles en aceite.

En una forma preferida de realización de la invención, las nanoemulsiones contienen al menos una vitamina, preferentemente una vitamina soluble en aceite.

Sorprendentemente se encontró que las mezclas de éter de la invención de la fórmula (I-C) son adecuadas principalmente para solubilizar vitaminas, preferentemente vitaminas solubles en aceite.

Un objeto de la invención se refiere a las preparaciones que contienen una mezcla de éteres alquílicos y/o alquénílicos de alquil- y/o alquénilpoliglicósidos de la fórmula (I-C)



- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R^1 representa un residuo alquilo y/o alquénilo de C_6 a C_{22} en enlace de acetal,
- R_2 representa un grupo alquilo y/o alquénilo de C_1 a C_4 en enlace de éter,
- m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y

- 10 - n representa un número de 1,4 a 2,6

en cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquénílicos contienen un residuo R^1 con una cadena de C mayor o igual a 12, y al menos una vitamina, preferentemente una vitamina soluble en aceite.

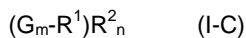
15 Como vitaminas solubles en aceite que son adecuadas pueden mencionarse vitamina A, vitamina D, vitamina E y vitamina K. También puede nombrarse palmitato de L-ascorbilo. Particularmente como vitamina soluble en aceite se prefiere vitamina E. El término vitamina E es una denominación colectiva para α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y α -tocotrienol, β -tocotrienol, γ -tocotrienol y δ -tocotrienol. También están comprendidos los respectivos acetatos de tocoferol y palmitato de tocoferol.

20 Como vitaminas solubles en agua adecuadas pueden mencionarse ácido L-ascórbico (vitamina C), y las vitaminas del grupo B: tiamina (vitamina B_1), riboflavina (vitamina B_2 , vitamina G), niacina (vitamina B_3), ácido pantoténico (vitamina B_5 , vitamina B_6), biotina (vitamina B_7 , vitamina H), ácido fólico (vitamina B_9 , vitamina B_{12} o vitamin M) y vitamina B_{12} .

Sorprendentemente se encontró que las nanoemulsiones de la invención son adecuadas principalmente para solubilizar los aceites de perfume. En una forma preferida de realización de la invención, las nanoemulsiones contienen al menos un aceite de perfume, preferentemente un aceite de perfume soluble en aceite.

25 Sorprendentemente se encontró que las mezclas de éteres de la invención de la fórmula (I-C) son adecuadas principalmente para solubilizar aceites de perfume, principalmente aceites de perfume que son solubles en aceite.

Un objeto de la invención se refiere a preparaciones que contienen una mezcla de éteres alquílicos y/o alquénílicos de alquil- y/o alquénilpoliglicósidos de la fórmula (I-C)



- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R^1 representa un residuo alquilo y/o alquénilo de C_6 a C_{22} en enlace de acetal,
- R^2 representa un grupo alquilo y/o alquénilo de C_1 a C_4 en enlace de éter,
- m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y
- n representa un número de 1,4 a 2,6

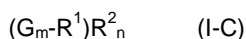
35 en cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquénílicos contienen un residuo R^1 con una cadena de C mayor o igual a 12, y al menos un aceite de perfume, preferentemente un aceite de perfume soluble en aceite.

40 Bajo el término "aceites de perfume" se recogen sustancias odoríferas individuales naturales o sintéticos, así como mezclas de sustancias odoríferas naturales o sintéticas, aromas y mezclas de sustancias odoríferas y aromas. Sustancias odoríferas naturales son extractos de flores (lila, lavanda, rosas, jazmín, nerolí, ilang-ilang), tallos y hojas (geranio, pachulí, petitgrain), frutas (anís, cilantro, comino, enebro), cáscaras de frutas (bergamota, limón, naranja),

- raíces (macis, angelica, apio, cardamomo, costus, iris, calmus), maderas (madera de penas, sándalo, guayacan, cedros, de rosal), hierbas y pastos (estragón, limonaria, salvia, tomillo), agujas y ramas (abeto falso, abeto, pino, pino carrasco), resinas y bálsamos (gálbano, elemí, benzoina, mirra, olíbano, opoponax). También se consideran materias primas de origen animal, como por ejemplo civeto y castóreo. Compuestos de sustancias odoríferas sintéticos típicos son productos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Compuestos de sustancias odoríferas del tipo de los ésteres son por ejemplo acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, p-ter.-butilciclohexilacetato, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. Entre los éteres se cuentan, por ejemplo, éter de benciletilo, entre los aldehídos se cuentan, por ejemplo, los alcanales lineales con 8 a 18 átomos de carbono, citral, citronelal, oxiacetaldehído de citronelilo, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lilial y bourgeonal, entre las cetonas se cuentan, por ejemplo, las iononas, α -isometilionona y metilcedrilcetona, entre los alcoholes se cuentan anetol, aceite de limón, eugenol, isoeugenol, aceite de geranio, linalool, feniletilalcohol y terpineol, entre los hidrocarburos se cuentan principalmente los terpenos y bálsamos. Sin embargo, se prefiere usar mezclas de diferentes sustancias odoríferas que conjuntamente generan una nota agradable de olor. Los aceites etéricos de baja volatilidad, que se usan la mayoría de las veces como componentes de aroma, también son adecuados como aceites de perfume, por ejemplo aceite de salvia, aceite de manzanilla, aceite de clavo, aceite de toronjil, aceite de menta, aceite de hojas de canela, aceite de flores de tilo, aceite de enebrina, aceite de vetiver, aceite de olíbano, aceite de gálbano, aceite de labolano y aceite de lavanda. Se prefiere usar aceite de bergamota, dihidromircenol, lilial, liral, aceite de limón, feniletilalcohol, α -hexilcinamaldehído, aceite de geranio, bencilacetona, ciclamenaldehído, linalool, boisambrene forte, ambroxano, indol, hediona, sandelice, aceite de limón, aceite de mandarina, aceite de naranja, alilamilglicolato, ciclovertal, aceite de lavandina, moscatel, aceite de salvia, β -damascona, aceite de geranio bourbon, salicilato de ciclohexilo, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, evernil, iraldeina gamma, ácido fenilacético, acetato de geranilo, acetato de bencilo, óxido de rosas, romilato, irotilo y floramato, solos o en forma de mezclas.
- Como aromas se toman en consideración, por ejemplo, aceite de menta, aceite de menta verde, aceite de anís, aceite de anís estrellado, aceite de comino, aceite de eucalipto, aceite de hinojo, aceite de limón, aceite de gaulteria, aceite de clavo, mentol y similares.

Según el propósito de aplicación, las nanoemulsiones o las preparaciones de la invención contienen una serie de sustancias adyuvantes y aditivas como, por ejemplo, ceras perfumificantes, factores de consistencia, agentes espesantes, agentes sobre-engrasantes, estabilizantes, polímeros, grasas, lecitina, fosfolípidos, sustancias activas biogénicas, agentes anticaspa, formadores de película, agentes de hinchazón, repelentes de insectos, autobronceadores, inhibidores de tirosina (agentes de despigmentación), hidrotropos, otros solubilizantes, agentes conservantes, colorantes, etc.

Un objeto de la invención se refiere a preparaciones que contienen mezcla de éteres alquílicos y/o alquénlicos de alquil- y/o alquénilpoliglicósidos de la fórmula (I-C)



- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R^1 representa un residuo alquilo y/o alquénilo de C_6 a C_{22} en enlace de acetal,
- R^2 representa un grupo alquilo y/o alquénilo de C_1 a C_4 en enlace de éter,
- m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y
- n representa un número de 1,4 a 2,6

en cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquénlicos contienen un residuo R^1 con una cadena de C mayor o igual a 12, y al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de polímeros, agentes conservantes, sustancias activas antitranspirantes/desodorantes, autobronceadores, colorantes, estabilizantes, hidrotropos, sustancias activas biogénicas, repelentes de insectos e/o inhibidores de tirosina.

En una forma de realización de la invención las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención contienen al menos un polímero. Como polímeros son adecuados, por ejemplo, polímeros catiónicos, aniónicos, zwitteriónicos, anfóteros y no iónicos.

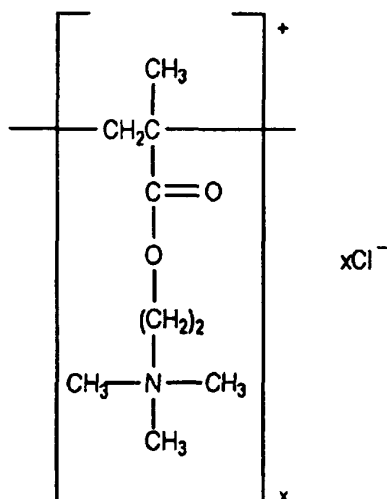
Polímeros catiónicos adecuados son, por ejemplo, derivados de celulosa catiónicos como, por ejemplo, una hidroxietilcelulosa cuaternizada que se encuentra disponible bajo la denominación Polymer JR 400R de Amerchol, almidones catiónicos, copolímeros de sales de dialilamonio y acrilamidas, polímeros cuaternizados de vinilpirrolidona/vinilimidazol, como por ejemplo Luviquat® (BASF), productos de condensación de poliglicoles y

5 aminas, polipéptidos de colágeno cuaternizados, como por ejemplo laurildimonio hidroxipropilo colágeno hidrolizado (Lamequat®/ Grünau), polipéptido de trigo cuaternizados, polietilenimina, polímeros de silicona catiónicos, como por ejemplo amidometicona, copolímeros del ácido adípico y dimetilaminohidroxipropildietiltri-
 amina (Cartaretine®/Sandoz), copolímeros del ácido acrílico con cloruro de dimetildialilamonio (Merquat® 550/Chemviron),
 poliaminopoliamidas, derivados de quitina catiónicos como, por ejemplo, quitosano cuaternizado, opcionalmente en
 distribución microcristalina, productos de condensación de dihaloalqueno, como por ejemplo dibrombutano con
 bisdialquilaminena, como por ejemplo bis-dimetilamino-1,3-propano, goma guar catiónica, como por ejemplo
 Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 de la empresa Celanese, polímeros de sal de amonio cuaternizados
 como, por ejemplo, Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 de la empresa Miranol.

10 Como polímeros aniónicos, zwitteriónicos, anfóteros y no iónicos se consideran, por ejemplo copolímeros de acetato
 de vinilo / ácido crotonico, copolímeros de vinilpirrolidona / acrilato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo /
 maleato de butilo / acrilato de isobornilo, copolímeros de éter de metilvinilo / anhídrido maléico y sus ésteres,
 poli(ácidos acrílicos) no reticulados y reticulados con polioles, copolímeros de cloruro de
 15 acrilamidopropiltrimetilamonio / acrilato, copolímeros de octilacrilamida / metacrilato de metil / metacrilato de
 ter.butilaminoetil / metacrilato de 2-hidroxipropilo, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona / acetato de
 vinilo, terpolímeros de vinilpirrolidona / metacrilato de dimetilaminoetil / vinilcaprolactama así como, opcionalmente,
 éteres de celulosa derivatizados y siliconas.

20 Como polímeros igualmente son adecuados polisacáridos, principalmente goma xantano, guar-guar, agar-agar,
 alginatos y tilosas así como, por ejemplo, tipos Aerosil (ácidos silícicos hidrófilos), carboximetilcelulosa y hidroxietil- y
 hidroxipropilcelulosa, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y bentonitas, como por ejemplo Bentone® Gel VS-5PC
 (Rheox).

25 Igualmente son adecuados los llamados polímeros cuaternarios, por ejemplo con la denominación INCI
 Polyquaternium-37, los cuales corresponden a la siguiente fórmula general: de manera alternativa también pueden
 emplearse otros (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo así como sus sales de amonio que pueden obtenerse
 mediante alquilación o protonización o (met)acrilamidas de dialquilaminoalquilo, así como sus sales de amonio que
 pueden obtenerse mediante alquilación o protonización. Particularmente se prefieren polímeros que contienen
 MAPTAC, APTAC, MADAME, ADAME, DMAEMA y TMAEMAC. Además, también pueden emplearse de acuerdo
 con la invención co-polímeros con monómeros aniónicos, otros catiónicos o no cargados,



30 principalmente aquellos que además de los mencionados monómeros de (met)acrilato o (met)acrilamida de
 alquilaminoalquilo adicionalmente contienen ácido (met)acrílico y/o ácido 2-acrilamido-2-metil-propansulfónico y/o
 acrilamida y/o vinilpirrolidona y/o alquil(met)acrilatos.

35 A manera de ejemplo pueden mencionarse aquellos polímeros con la denominación INCI Polyquaternium-11,
 Polyquaternium-13, Polyquaternium-14, Polyquaternium-15, Polyquaternium-28, Polyquaternium-32,
 Polyquaternium-43, Polyquaternium-47.

En una forma de realización de la invención las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención
 contienen al menos un agente conservante. Como agente conservante son adecuados, por ejemplo, fenoxietanol,
 solución de formaldehído, parabenos, pentandiol o ácido sórbico así como complejos de plata conocidos bajo la

denominación Surfacine®. Además son adecuados como agentes conservantes los 1,2-alcandioles que tienen 5 a 8 átomos de C, descritos en WO07/048757.

5 Como agentes de conservación son adecuadas principalmente las sustancias aprobadas según el anexo VI de la directiva de Comisión (en la versión Commission Directive 2007/22/EC of 17 April 2007 amending Council Directive 76/768/EEC, concerning cosmetic products, for the purposes of adapting Annexes IV and VI thereto to technical progress), a la cual aquí se hace referencia específica.

En una forma de realización de la invención las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención contienen al menos una sustancia activa antitranspirante / desodorante.

10 De acuerdo con la invención, como sustancia activa antitranspirante / desodorante son adecuadas todas las sustancias activas que contrarrestan los olores corporales, los enmascaran o los eliminan. Los olores corporales se generan por la acción de bacterias de la piel sobre la transpiración apocrina y se forman productos de degradación que huelen de manera desagradable. Como sustancias activas antitranspirantes / desodorantes son adecuados principalmente compuestos seleccionados del grupo que consiste de antitranspirantes, inhibidores de esterasa, bactericidas o sustancias activas bacteriostáticas y/o sustancias absorbentes de sudor.

15 Antitranspirantes

20 Los antitranspirantes son sales de aluminio, circonio o de cinc. Aquellas sustancias activas antihidrólicas adecuadas son, por ejemplo, cloruro de aluminio, clorhidrato de aluminio, diclorhidrato de aluminio, sesquiclorhidrato de aluminio y sus compuestos complejos, por ejemplo con propilenglicol-1,2. Hidroxialantoinato de aluminio, cloruro tartrato de aluminio, triclorhidrato de aluminio circonio, tetraclorohidrato de aluminio-circonio, pentaclorohidrato de aluminio – circonio y sus compuestos complejos, por ejemplo con aminoácidos como glicina. Preferentemente se emplean clorhidrato de aluminio, tetraclorohidrato de aluminio-circonio, pentaclorohidrato de aluminio-circonio y sus compuestos complejos.

25 Las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención pueden contener los antitranspirantes en cantidades de 1 a 50, preferentemente 5 a 30 y principalmente 8 a 25 % en peso - respecto de la nanoemulsión o respecto de la preparación de la invención.

Inhibidores de esterasa

30 En caso de presencia de sudor en el área de las axilas, las axilas forman enzimas extracelulares esterases, preferentemente proteasas y/o lipasas que disocian los ésteres contenidos en el sudor y de esta manera se liberan sustancias del olor. Como inhibidores de esterasa se usan preferentemente citratos de triálquilo como citrato de trimetilo, citrato de tripropilo, citrato de triisopropilo, citrato de tributilo y principalmente citrato de trietilo (Hidagen® CAT, Cognis GmbH, Dusseldorf/FRG). Las sustancias inhiben la actividad enzimática y reducen de esta manera la formación de olor. Otras sustancias que se toman en consideración como inhibidores de esterasa son sulfatos o fosfatos de esteroles, como por ejemplo sulfato o fosfato de lanosterol, colesterol, campesterol, estigmasterol y sitosterol, ácidos dicarboxílicos y sus ésteres, como por ejemplo ácido glutárico, éster monoetilico de ácido glutárico, éster dietílico de ácido glutárico, ácido adípico, éster monoetilico de ácido adípico, éster dietílico de ácido adípico, ácido malónico y éster dietílico de ácido malónico, ácidos hidroxycarboxílicos y sus ésteres como, por ejemplo, ácido cítrico, ácido maléico, ácido tartárico o éster dietílico de ácido tartárico así como glicinato de cinc.

40 Las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención pueden contener los inhibidores de esterasa en cantidades de 0,01 a 20, preferentemente 0,1 a 10 y principalmente 0,3 a 5 % en peso - respecto de la nanoemulsión o respecto de la preparación de la invención.

Sustancias activas bactericidas o bacteriostáticas

45 Ejemplos típicos de sustancias activas bactericidas o bacteriostáticas adecuadas son principalmente quitosano y fenoxietanol. También ha demostrado ser particularmente eficiente 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)-fenol que se vende bajo la marca Irgasan® de la Ciba-Geigy, Basel/CH. Como agentes inhibidores de germen son adecuados fundamentalmente todas las sustancias efectivas contra las bacterias grampositivas, como por ejemplo ácido 4-hidroxibenzoico y sus sales y ésteres, N-(4-clorofenil)-N'-(3,4 diclorofenil)urea, 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter (triclosan), 4-cloro-3,5-dimetilfenol, 2,2'-metilen-bis(6-brom-4-clorofenol), 3-metil-4-(1-metiletil)fenol, 2-bencil-4-clorofenol, 3-(4-clorofenoxi)-1,2-propandiol, 3-yodo-2-propinilbutilcarbamat, clorohexidina, 3,4,4'-triclorocarbanilida (TTC), sustancias odoríferas antibacterianas, timol, aceite de tomillo, eugenol, aceite de clavo, mentol, aceite de menta, farnesol, fenoxietanol, monocaprinato de glicerina, monocaprilato de glicerina, monolaurato de glicerina (GML), monocaprinato de diglicerina (DMC), N-alquilamidas de ácido salicílico como, por ejemplo, n-octilamida de ácido salicílico o n-decilamida de ácido salicílico. Las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la

invención pueden contener las sustancias activas bactericidas o bacterioestáticas en cantidades de 0,01 a 5 y preferentemente 0,1 a 2 % en peso - respecto de las nanoemulsiones o respecto de la preparación de la invención.

Sustancias absorbentes de sudor

5 Como sustancias absorbentes de sudor se consideran almidones modificados como, por ejemplo, Dry Flo Plus (empresa National Starch), silicatos, talco y otras sustancias de modificación similar que parecen adecuadas para la absorción de sudor.

Las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención pueden contener las sustancias absorbentes de sudor en cantidades de 0,1 a 30, preferentemente 1 a 20 y principalmente 2 a 8 % en peso respecto de las nanoemulsiones o respecto de la preparación de la invención.

10 En una forma de realización de la invención las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención contienen al menos un autobronceador.

15 Como autobronceador deben entenderse sustancias que causan un bronceado de la piel. Por ejemplo pueden mencionarse aldehídos alfa, beta-insaturados, que reaccionan con los aminoácidos de la piel en el sentido de una reacción de Maillard para producir compuestos coloreados. Como sustancias activas para autobronceadores también se consideran cetoles o aldoles. Como sustancias activas adecuadas pueden mencionarse a manera de ejemplo dihidroxiacetona, eritrolosa aldehído de glicerina, aloxano, hidroximetilgloxal, gamma-dialdehído, 6-aldo-D-fructosa, ninhidrina y aldehído de ácido meso-tartárico. Como autobronceador son adecuados principalmente dihidroxiacetona y/o eritrolosa.

20 Como particularmente ventajosas han demostrado ser las mezclas de las sustancias activas arriba mencionadas, mutuamente o con mucondialdehído o/y naftoquinonas como, por ejemplo, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (Juglon) y 2-hidroxi-1,4-naftoquinona. Las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención contienen los autobronceadores usualmente en concentraciones de 1 a 10, principalmente de 2 a 5 % en peso -respecto de la nanoemulsión o respecto de la preparación de la invención.

25 En una forma de realización de la invención, las nanoemulsiones o las preparaciones de la invención contienen al menos un colorante.

30 Los colorantes pueden ser de origen tanto sintético como natural. Una lista de los colorantes adecuados se encuentra en EP 1 371 359 A2, página 8, renglones 25-57, página 9 y página 10 así como página 11, renglón 1 a 54, a la cual se hace referencia explícita por este medio. Las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención contienen usualmente 0,01 a 5, preferentemente 0,1 a 1,0 % en peso de colorantes respecto de la nanoemulsión o respecto de la preparación de la invención.

Como colorantes son adecuados principalmente las sustancias aprobadas según el anexo IV de la directiva de la Comisión (en la versión: Commission Directive 2007/22/EC of 17 April 2007 amending Council Directive 76/768/EEC, concerning cosmetic products, for the purposes of adapting Annexes IV and VI thereto to technical progress), a la cual se hace referencia explícita por medio de la presente.

35 En una forma de realización de la invención las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención contienen al menos un estabilizante. Como estabilizantes pueden emplearse sales metálicas de ácidos grasos como, por ejemplo, estearato y/o ricinoleato de magnesio, aluminio y/o cinc.

40 En una forma de realización de la invención las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención contienen al menos un hidrótopo. Para mejorar el comportamiento de flujo pueden emplearse además hidrótopos como, por ejemplo, etanol, alcohol isopropílico, o polioles. Polioles que se toman en consideración aquí poseen preferentemente 2 a 15 átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo. Los polioles pueden contener además otros grupos funcionales, principalmente aminogrupos, o pueden modificarse con nitrógeno.

45 En una forma de realización de la invención las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención contienen al menos una sustancia activa biogénica. Por sustancias activas biogénicas se entienden, por ejemplo, ácido (desoxi)ribonucleico y sus productos de fragmentación, β-glucanos, bisabolol, alantoina, fitantriol, pantenol, AHA-ácidos, aminoácidos, ceramidas, pseudoceramidas, aceites esenciales, extractos vegetales, como por ejemplo aloe vera, extracto de prunus, extracto de maní de bambara.

50 En una forma de realización de la invención las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención contiene al menos un repelente de insectos. Como repelentes de insectos se toman en consideración, por ejemplo, N,N-dietil-m-toluamida, 1,2-pentandiol o éster etílico de ácido 3-(N-n-butil-N-acetil-amino)-propiónico, que se vende bajo la denominación Insect Repellent® 3535 de la Merck KGaA, así como butilacetilaminopropionatos.

En una forma de realización de la invención las nanoemulsiones de la invención o las preparaciones de la invención contienen al menos un inhibidor de tirosinasa. Como inhibidores de tirosina que impiden la formación de melanina y encuentran aplicación en productos de despigmentación se toman en consideración, por ejemplo, arbutina, ácido ferúlico, ácido kójico, ácido cumárico y ácido ascórbico (vitamina C).

5 Ejemplos

Ejemplo de preparación 1

En un reactor a presión adecuado se cargaron 290 g (0,36 moles) de Plantacare® 1200, 227 g (2,1 moles) de NaOH (al 37 %) y 30 g de isopropanol y se calentó a 85 °C. A continuación, a una presión de máximo 3,3 bar se dosificaron a porciones 70 g (1,39 moles) de cloruro de metilo. Después de un tiempo de dosificación de 9 horas se terminó la reacción. Para remover el NaCl generado durante la reacción el producto se secó por congelamiento y se extrajo varias veces con etanol. Los extractos juntados fueron liberados de etanol en el evaporador de rotación (rotavapor) y se recogieron en agua al 70 %.

El producto transparente obtenido tenía un grado de polimerización m de 1,4; una fracción de éter alquílico de 90 % en peso con una cadena de C mayor o igual a 12 respecto de la mezcla de éter alquílico, así como un grado de metilación $n = 1,7$.

Ejemplo de preparación 2

En un reactor a presión adecuado se cargaron 290 g (0,36 moles) de Plantacare® 1200 y 302 g (2,8 moles) de NaOH (al 37) y se calentó a 85 °C. A continuación, a una presión de máximo 3,3 bar se dosificaron a porciones 110g (2,18 moles) de cloruro de metilo. Después de un tiempo de dosificación de 12 horas se finalizó la reacción. Para retirar el NaCl generado durante la reacción, el producto se secó por congelamiento y se extrajo varias veces con etanol. Los extractos juntados fueron liberados de etanol en el evaporador de rotación y se recogieron en agua al 70 %. El producto transparente obtenido poseía un grado de metilación de 2,5.

El producto transparente obtenido tenía un grado de polimerización m de 1,4; una fracción de éter alquílico al 90 % en peso con una cadena de C mayor o igual a 12 respecto de la mezcla de éter alquílico así como un grado de metilación $n = 2,5$.

Ejemplo de preparación 3

En un reactor a presión adecuado se cargaron 1700 g (2,08 moles) de Plantacare® 1200, 1700 g de agua y 832,2 g (10,4 moles) de NaOH (al 50) y se calentaron a 60 °C. A continuación a una presión de máximo 5 bar se dosificaron a porciones 525,3 g (10,4 moles) de cloruro de metilo. Después de un tiempo de dosificación de 10 horas se finalizó la reacción. Para retirar el NaCl generado durante la reacción se secó el producto por congelamiento y se extrajo varias veces con etanol. Los extractos juntados fueron liberados de etanol en el evaporador de rotación y se recogieron en agua al 70 %.

El producto transparente obtenido tenía un grado de polimerización m de 1,4; una fracción de éter alquílico de 90 % en peso con una cadena de C de mayor o igual a 12 respecto de la mezcla de éter alquílico, así como un grado de metilación $n = 1,7$.

El Plantacare®1200 (empresa Cognis) empleado en los ejemplos es un alquilpoliglucósido (50 % en peso de sustancia activa) con un grado de polimerización promedio de de 1,2 -1,4. La distribución de cadena de C en el alquilpoliglucósido es como sigue: C8 0 - 3 %, C10 0 - 4 %, C12 67 - 75 %, C14 23-30%, C1 60-2%.

Ejemplo de comparación

En un reactor a presión adecuado se cargaron 247,4 g (0,4 moles) de Glucopon® 215 CSUP (alquilpoliglucósidos a base de alcoholes grasos de C8 y C10, grado de polimerización 1,5), 400 g de agua y 320 g (4,0 moles) de NaOH (al 50 %) y se calentó por 2 horas a 80°C. A continuación, a 60°C y a una presión de máximo 5 bar se dosificaron a porciones 202,0 g (4,0 moles) de cloruro de metilo. Después de un tiempo de dosificación de 7 horas se finalizó la reacción, para retirar el NaCl generado durante la reacción el producto se secó por congelamiento y se extrajo varias veces con etanol. Los extractos juntados fueron liberados de etanol en el evaporador de rotación y se recogieron en agua de 70 %.

El producto transparente obtenido tenía un grado de polimerización m de 1,5, una fracción de éter alquílico por debajo de 5 % en peso con una cadena de C de mayor o igual a 12 respecto de la mezcla de éter alquílico y un grado de metilación de $n = 2,5$.

Propiedades solubilizantes

5 La propiedad solubilizante se investigó tal como sigue: se determinó la cantidad de solubilizante que se requiere para obtener una solución transparente de una solución al 1% en peso de vitamina E (Coferol® 1250C, empresa Cognis) o de un filtro de protección solar- UV (Neo Heliopan AV, INCI: Ethylhexyl Methoxycinnamate) en agua/etanol (75/25). Cuanto menor sea la cantidad requerida de solubilizante para obtener una solución transparente tanto mejores propiedades solubilizantes tiene una sustancia. La Tabla 1 muestra los resultados:

Ejemplos 1, 2 y 3 son de acuerdo con la invención, el ejemplo V1 es el ejemplo de comparación. Se indican respectivamente las cantidades de solubilizante en % en peso que se requieren para obtener una solución transparente.

Ejemplo No.	Grado de metilación (n)	Copherol® 1250 C al 1 % en peso	Neo Heliopan al 1 % en peso
Ejemplo de preparación 1	1,7	4%	5%
Ejemplo de preparación 2	2,5	5%	5%
Ejemplo de preparación 3	1,7	6%	5 %
Ejemplo de comparación	2,5	> 7%	>7%

10

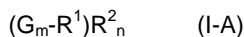
Preparación de una nanoemulsión

15 Una mezcla de 4.9 g de éter metílico APG según el ejemplo de preparación 3, 0.7 g de alcohol cetearílico, 47.2 g de octano y 47.2 g de agua desmineralizada se envasaron en un recipiente con camisa de vidrio y revolviendo (IKA Eurostar Digital, 600 rpm) se calentó a una temperatura de 70-80°C. El calentamiento del recipiente con camisa de vidrio se efectúa en tal caso con un criostato programable (Haake P1-C35P). Durante el procedimiento de preparación se midieron la conductividad eléctrica y la temperatura con un conductímetro (WTW ProfiLine LF 197-S) y una sonda de medición (WTW TetraCon 325/S). Esta mezcla no muestra conductividad a temperaturas por encima de 65°C, luego se presenta como una emulsión agua en aceite, la temperatura de inversión de fase se excede. Luego tiene lugar un enfriamiento a temperatura ambiente, la rata de enfriamiento fue de 0.7 °C/min. Al inicio de la inversión de agua en aceite a aceite en agua la conductividad comienza a incrementarse. Después de alcanzar la temperatura ambiente se presenta una nanoemulsión de color azulado con un tamaño de partícula promedio alrededor de 200nm.

20

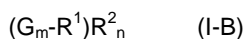
REIVINDICACIONES

1. Nanoemulsión, que contiene una fase de agua y una fase de aceite caracterizada porque contiene al menos un éter alquílico y/o alquénico de alquil- y/o alquenil(poli)glicósido de la fórmula (I-A)



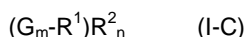
- 5
- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
 - R¹ representa un residuo alquilo y/o alquénico de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
 - R² representa un grupo alquilo y/o alquénico de C₁ a C₄ en enlace de éter,
 - m representa un valor medio de 1,0 a 3,0, preferentemente 1,2 a 1,8, y
 - n representa un número de 0,5 a 5,0, preferentemente 1,4 a 2,6.

10 2. Nanoemulsión según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene al menos una mezcla de éteres alquílicos y/o alquénicos de alquil- y/o alquenil(poli)glicósidos de la fórmula (I-B)



- 15
- en la que G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
 - R¹ representa un residuo alquilo y/o alquénico de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
 - R² representa un grupo alquilo y/o alquénico de C₁ a C₄ en enlace de éter,
 - m representa un valor medio de 1,0 a 3,0, preferentemente 1,2 a 1,8, y
 - n representa un número de 0,5 a 5,0, preferentemente 1,4 a 2,6 en cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquénicos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12.

20 3. Nanoemulsión según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizada porque contiene al menos una mezcla de éteres alquílicos y/o alquénicos de alquil- y/o alquenilpoliglicósidos de la fórmula (I-C)



- 25
- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
 - R¹ representa un residuo alquilo y/o alquénico de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
 - R² representa un grupo alquilo y/o alquénico de C₁ a C₄ en enlace de éter,
 - m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y
 - n representa un número de 1,4 a 2,6

en cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquénicos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12.

30 4. Nanoemulsión según una de las reivindicaciones previamente mencionadas, caracterizada porque contiene al menos un co-emulsionante.

5. Nanoemulsión según una de las reivindicaciones previamente mencionadas, caracterizada porque contiene menos de 10 % en peso, preferentemente menos de 5 % en peso, principalmente menos de 2 % en peso, principalmente menos de 0,5 % en peso de emulsionantes etoxilados.

35 6. Método para la preparación de nanoemulsiones según al menos una de las reivindicaciones previamente mencionadas, caracterizado porque o bien

- se calienta la fase oleosa junto con al menos un éteres alquílico y/o alquenílico de alquil- y/o alquenil(poli)glicósidos de la fórmula (I-A) y/o (I-B) y/o (I-C) y la fase acuosa a una temperatura por encima de la temperatura de inversión de fases y se enfría esta mezcla, o

5 - se calienta la fase oleosa junto con al menos un éter alquílico y/o alquenílico de alquil- y/o alquenil(poli)glicósidos de la fórmula (I-A) y/o (I-B) y/o (I-C) a una temperatura por encima de la temperatura de inversión de fases y esta se enfría adicionando la fase acuosa no calentada.

7. Uso de nanoemulsiones según una de las reivindicaciones previamente mencionadas para la preparación de o en formulaciones cosméticas y/o farmacéuticas.

8. Uso de éteres alquílicos y/o alquenílicos de alquil- y/o alquenil(poli)glicósidos de la fórmula (I-A)

10 $(G_m-R^1)R_n^2$ (I-A)

- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R¹ representa un residuo alquilo y/o alqueno de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
- R² representa un grupo alquilo y/o alqueno de C₁ a C₄ en enlace de éter,
- m representa un valor medio de 1,0 a 3,0, preferentemente 1,2 a 1,8, y

15 - n representa un número de 0,5 a 5,0, preferentemente 1,4 a 2,6

y/o de mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos de alquil- y/o alquenil(poli)glicósidos de la fórmula (I-B)

$(G_m-R^1)R_n^2$ (I-B)

- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R¹ representa un residuo alquilo y/o alqueno de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
- R² representa un grupo alquilo y/o alqueno de C₁ a C₄ en enlace de éter,
- m representa un valor medio de 1,0 a 3,0 preferentemente 1,2 a 1,8, y
- n representa un número de 0,5 a 5,0, preferentemente 1,4 a 2,6 en cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquenílicos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12,

25 para la preparación de nanoemulsiones, principalmente para la preparación de nanoemulsiones según el método PIT.

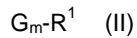
9. Mezcla de éteres alquílicos y/o alquenílicos de alquil- y/o alquenilpoliglicósidos de la fórmula (I-C)

$(G_m-R^1)R_n^2$ (I-C)

- en la cual G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- R¹ representa un residuo alquilo y/o alqueno de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
- R² representa un grupo alquilo y/o alqueno de C₁ a C₄ en enlace de éter,
- m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y
- n representa un número de 1,4 a 2,6

35 en cuyo caso al menos 50 % en peso de los éteres alquílicos y/o alquenílicos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12.

10. Método para la preparación de mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos según la reivindicación 9, caracterizado porque se hacen reaccionar alquil- y/o alquenilpoliglicósidos de la fórmula (II)



- en la que G representa un residuo de azúcar con 5 o 6 átomos de C,
- 5 - R¹ representa un residuo alquilo y/o alquenilo de C₆ a C₂₂ en enlace de acetal,
- m representa un valor medio de 1,2 a 1,8, y

en cuyo caso al menos 50 % en peso de los alquil- y/o alquenilpoliglicósidos contienen un residuo R¹ con una cadena de C mayor o igual a 12

con agentes de alquilación de la fórmula (III) R²-X

- 10 - en la cual X representa un grupo nucleófilo saliente, y
- R² representa un grupo alquilo y/o alquenilo de C₁ a C₄.

11. Uso de mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos según la reivindicación 9 como solubilizantes.

12. Uso de mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos según la reivindicación 9 para la preparación de o en formulaciones cosméticas y/o farmacéuticas, principalmente en forma de nanoemulsiones.

15 13. Preparaciones que contienen 0,1 a 20 % en peso de mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos según la reivindicación 9.

14. Preparaciones que contienen mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos según la reivindicación 9 y/o una nanoemulsión según una de las reivindicaciones 1 a 5 y además al menos un filtro de protección solar-UV y/o al menos una vitamina y/o al menos un aceite de perfume así como mezclas de los mismos.

20 15. Preparaciones que contienen mezclas de éteres alquílicos y/o alquenílicos según la reivindicación 9 y además al menos un componente de aceite y/o al menos un co-emulsionante, así como mezclas de los mismos.