

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 461**

51 Int. Cl.:  
**A61K 8/85** (2006.01)  
**C08G 63/20** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07732393 .9**  
96 Fecha de presentación: **12.04.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2004137**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54 Título: **Estructurantes para fases oleosas**

30 Prioridad:  
**13.04.2006 GB 0607500**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.03.2012**

73 Titular/es:  
**CRODA INTERNATIONAL PLC**  
**Cowick Hall Snaith Goole**  
**North Humberside DN14 9AA, GB**

72 Inventor/es:  
**BEVINAKATTI, Hanamanthsa Shankarsa y**  
**WAITE, Alan Geoffrey**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

**ES 2 377 461 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

## Estructurantes para fases oleosas

5 La presente invención se refiere a estructurantes para fases oleosas, en particular a estructurantes oleosos que son productos de reacción de oligoésteres de polioles, ácidos dicarboxílicos dímeros y ácidos grasos monocarboxílicos de cadena larga, a fases oleosas incluyéndolos y al uso de tales fases oleosas estructuradas en particular en productos para el cuidado personal tales como los cosméticos.

10 Los aceites poseen características cosméticas altamente deseables, tales como limpieza, eliminación del maquillaje y emoliencia, pero su forma fluida no los hace convenientes para uso y/o hace su aplicación difícil y a veces desagradable. Tales desventajas se pueden reducir mediante el uso del aceite en forma de una composición estructurada o en particular una composición espesada, tal como una crema o un gel o en forma de emulsión, en particular una emulsión de agua en aceite, donde el espesamiento sólo es necesario para la fase oleosa continua. El espesamiento de la fase oleosa también se hace para preparar geles cosméticos, en particular geles anhidros que son útiles, en particular en el caso de que las sustancias en la composición sean sensibles a la humedad y/o al oxígeno.

15 Los materiales que están disponibles para estructuración oleosa, espesamiento o gelificación incluyen ceras, sílices, tales como sílice de combustión, arcillas modificadas de manera hidrófoba tales como bentonitas, sales de metal de ácido graso, tales como hidroxidoestearato de aluminio y magnesio, ésteres de ácidos hidroxiácidos, tales como trihidroxiestearina o derivados de ésteres de oligosacáridos tales como palmitato de dextrina. Al tiempo que pueden ser estructurantes, agentes gelificantes y espesantes eficaces, estos materiales presentan desventajas. Por ejemplo, las ceras pueden proporcionar a los productos finales una sensación en la piel no deseable y pueden reducir el brillo de los productos, muy desventajosamente para barras de labios y otros productos del cuidado personal; las arcillas modificadas de manera hidrófoba y los aceites estructurados de hidroxidoestearato de aluminio y magnesio no emulsionan espontáneamente en dilución con agua y las arcillas modificadas de manera hidrófoba presentan altos requerimientos de energía de mezcla, la trihidroxiestearina y los polímeros de alto peso molecular generalmente requieren el uso de altas temperaturas de tratamiento, por ejemplo, hasta 90°C, en la preparación de aceites estructurados, sílices con baja densidad volumétrica y los palmitatos de dextrina son muy caros.

El documento de EE.UU. 2006-019848 desvela una composición tópica no biselada, de alto brillo, que comprende al menos un polímero polisacárido soluble en alcohol graso, insoluble en agua y un éster de poliol polimérico líquido.

30 La presente invención se basa en nuestro hallazgo de que los productos de ésteres obtenibles por reacción de polioles, ácidos dicarboxílicos dímeros y ácidos grasos monocarboxílicos de cadena larga y en particular los productos que tienen múltiples grupos de ácido graso pendientes también normalmente con grupos hidroxilo libres, pueden ser estructurantes muy eficaces en sistemas de fase oleosa.

35 La presente invención proporciona de acuerdo con esto un compuesto estructurante de aceite de poliéster que es obtenible por la reacción de un ácido dicarboxílico dímero, derivado de ácidos oleico, linoleico y/o linolénico, un poliol que tiene al menos 3 grupos hidroxilo con un promedio de 1 a 2 grupos hidroxilo primarios y al menos uno, en particular 1 a 4, grupos hidroxilo secundarios y un ácido graso monocarboxílico C<sub>20</sub> a C<sub>30</sub>, en particular C<sub>20</sub> a C<sub>24</sub>.

40 Los compuestos de la presente invención se diseñan para uso como estructurantes oleosos, en particular espesantes y/o gelificantes y la invención incluye de acuerdo con esto un sistema oleoso estructurado que incluye como estructurante de fase oleosa un compuesto que es compuesto estructurante oleoso de poliéster que es obtenible por la reacción de un ácido dicarboxílico dímero, derivado de ácidos oleico, linoleico y/o linolénico, un poliol que tiene al menos 3 grupos hidroxilo con un promedio de 1 a 2 grupos hidroxilo primarios y al menos uno, en particular 1 a 4, grupos hidroxilo secundarios y un ácido graso monocarboxílico C<sub>20</sub> a C<sub>30</sub>, en particular C<sub>20</sub> a C<sub>24</sub>.

45 Los compuestos de la invención encuentran uso particular como estructurantes en formulaciones para el cuidado personal a base de aceite o que contienen aceite y la invención incluye de acuerdo con esto un producto o formulación para el cuidado personal que incluye un sistema oleoso espesado que incluye como estructurante un compuesto de poliéster que se obtiene por la reacción de un ácido dicarboxílico dímero, un poliol, que tiene deseablemente un promedio de desde 1 a 2 grupos hidroxilo primarios y al menos uno, en particular 1 a 4, grupos hidroxilo secundarios y en particular se selecciona de glicerol, sorbitol, sorbitán y mezclas o combinaciones de éstos y un ácido graso monocarboxílico de C<sub>16</sub> a C<sub>30</sub>, en particular uno de C<sub>18</sub> a C<sub>24</sub>, más en particular uno de C<sub>20</sub> a C<sub>24</sub>.

50 Adicionalmente la invención incluye el uso de los compuestos de la invención como estructurantes oleosos, en particular en productos o formulaciones para el cuidado personal.

55 Cuando se hace referencia a compuestos de, y usados en, esta invención como "poliésteres" u "oligoésteres", nos estamos refiriendo a las múltiples uniones éster en los compuestos – procedentes de reacción entre el poliol y los ácidos di y monocarboxílicos. No implican necesariamente que los compuestos tengan cadenas de poliéster – de restos ácido dicarboxílico y poliol alternantes, aunque tales cadenas sean una característica deseable de muchos compuestos de, y usados en, la invención.

El término "estructurante" se refiere al suministro de efectos que oscilan desde aumentar la viscosidad (aumentar la viscosidad o espesar) a gelificar el aceite (creando una estructura tridimensional al nivel molecular que "atrapa" el aceite de la fase continua) e incluye la posibilidad de generar fases de tipo cristal líquido en el aceite, todo lo cual puede mejorar la estabilidad de fases dispersadas en el aceite.

- 5 El poliol usado como material de partida en la preparación de los poliésteres de los grupos de la invención presenta al menos 3 y típicamente hasta 8 grupos hidroxilo y tiene un promedio de 1 a 2 grupos hidroxilo primarios y al menos uno, en particular 1 a 4, grupos hidroxilo secundarios. Se puede considerar que son de la fórmula (I):  $R^1-(OH)_n$ , donde n es de 3 a 8 y en particular de 3 a 6. El grupo  $R^1$  es deseablemente alifático y es típicamente hidrocarbilo, normalmente saturado, que tiene de 3 a 10 y en particular 3 a 8 y especialmente 3 a 6, átomos de carbono y normalmente será lineal aunque puede incluir ramificación. En el poliol (I) habrá en general uno o dos grupos hidroxilo primarios (en los átomos de carbono terminales del poliol) y al menos uno y comúnmente n-2 grupos hidroxilo secundarios. Deseablemente, el poliol (I) es de la fórmula (Ia):  $HOH_2C-(CHOH)_p-CH_2OH$  donde p es de 1 a 6, más normalmente de 1 a 4. Polioles adecuados incluyen glicerol, polioles  $C_4$  tales como treitol y eritritol, polioles  $C_5$  tales como inositol, arabitol y xilitol y polioles  $C_6$  tales como sorbitol y materiales derivados tales como sorbitán. Los polioles  $C_4$  a  $C_6$  son comúnmente las formas reducidas o hidrogenadas de azúcares tetrosa, pentosa y hexosa correspondientes. En particular deseablemente el poliol es glicerol y especialmente sorbitol y sorbitán (normalmente derivados *in situ* de sorbitol) o una mezcla o combinación de éstos.

Un grupo más de polioles útiles son los productos de oligocondensación de polioles tales como glicerol y pentaeritritol. Los oligogliceroles, comúnmente denominados poligliceroles, son típicamente de la fórmula (Ib):  $H[-O-Gly-]_n-OH$  (Ib) donde cada Gly es independientemente el resto de una molécula de glicerol después de la eliminación de dos grupos hidroxilo y n es (un promedio de) de 2 a 10. En general la mayoría de los grupos Gly será de la fórmula:  $-CH_2-CHOH-CH_2-$ , también pueden estar presentes los restos después de reacción de eterificación en los grupos hidroxilo primarios aunque grupos tales como  $-CH-(CH_2OH)-CH_2-$  y  $-CH_2-CH(CH_2OH)-$ , los restos después de eterificación en un grupo hidroxilo primario y el secundario. Ejemplos de oligogliceroles incluyen: diglicerol, triglicerol, tetraglicerol, pentaglicerol, hexaglicerol, heptaglicerol, nonaglicerol, decaglicerol y mezclas de éstos. En particular son poligliceroles útiles los de la fórmula (I) donde n es particularmente de 2 a 7, más en particular de 2 a 5 y especialmente 2, 3 ó 4 o mezclas de oligogliceroles en estos intervalos.

Los oligómeros de pentaeritritol son en general de la fórmula (Ib):  $H[-OCH_2C(CH_2OH)_2CH_2-]_mOH$  (Ib) donde m es (un promedio de) de 1,5 a 5, en particular 2 a 4.

- 30 Es posible incluir proporciones relativamente pequeñas de restos procedentes de dioles, por ejemplo, cuando proceden de etileno, dietileno, trietileno o propilenglicoles o isosorbida (derivados por dianhidrización de sorbitol). La inclusión de tales restos diol puede permitir el ajuste de propiedades de los polímeros, sin embargo, la proporción de tales restos será en general baja, típicamente un promedio de no más del 20% en moles, más normalmente no más de 15% en moles y deseablemente no más de 10% en moles, por ejemplo, de 1 a 10% en moles y en particular de 1 a 5% en moles de los restos poliol en los compuestos.

Especialmente en el caso de que el poliol tenga cuatro o más átomos de carbono y cuatro o más grupos hidroxilo normalmente dos hidroxilos primarios y 2 o más hidroxilos secundarios y en particular en el caso de que el poliol sea de la fórmula (Ia) siendo p 3 ó 4, puede ser susceptible de reaccionar mediante una reacción de eterificación intramolecular (anhidrización) para formar éteres cíclicos. Por ejemplo, el sorbitol puede formar éteres cíclicos de sorbitán que pueden reaccionar además para formar la diéter isosorbida dicíclica, reduciendo el número de grupos hidroxilo disponibles para esterificación. Cuando se desean restos de sorbitán en el producto, normalmente se hará, en efecto, por formación *in situ* del sorbitán e igualmente es probable que algo de sorbitol se convierta en sorbitán cuando se esté intentando preparar ésteres de sorbitol. Aunque tenga lugar anhidrización se puede controlar su extensión (al menos en una extensión limitada) por selección de las condiciones de reacción por ejemplo, el uso de catalizadores ácidos, en particular si se unen con temperaturas de reacción mayores, conducirá a un mayor grado de anhidrización que el uso de catalizadores alcalinos (y menores temperaturas de reacción conducirán a un menor grado de anhidrización).

El ácido dicarboxílico dímero usado como material de partida en la preparación de los poliésteres de la invención es o incluye restos basados en restos dímeros de ácidos grasos. Son dímeros de ácidos grasos (comúnmente referidos simplemente como "ácidos dímeros") los productos de oligomerización principalmente dímeros conocidos procedentes de ácidos grasos insaturados (industrialmente principalmente ácidos oleico, linoleico y/o linoléico), típicamente térmicamente polimerizados, normalmente usando catalizadores ácidos, por ejemplo, sitios ácidos en arcilla. En general, presentan pesos moleculares promedio que corresponden a aproximadamente dos moléculas del ácido graso de partida, así el ácido oleico dimerizado presenta un peso molecular promedio que corresponde a un diácido  $C_{36}$  nominalmente, aunque como se describe a continuación, los grados comerciales incluirán típicamente también componentes de  $C_{18}$  ("monómero") y  $C_{54}$  ("trímero"). Cuando se fabrican, los ácidos dímeros tienen insaturación pero esto se puede reducir (hidrogenado) preparando materiales de partida para los polímeros usados en esta invención.

Los ácidos dímeros se preparan comercialmente como fracciones de destilación a partir de la reacción de polimerización descrita anteriormente. Típicamente, incluirán pequeñas proporciones de materiales

monocarboxílicos. La proporción de monocarboxílico se mantiene deseablemente relativamente baja ya que los compuestos monocarboxílicos tenderán a actuar como tapones de la cadena en los poliésteres reduciendo así el peso molecular eficaz alcanzable. También, como los ácidos monoméricos en general serán ramificados y pueden ser insaturados, pueden presentar un efecto perjudicial en las propiedades estructurantes del aceite de los ésteres oligómeros. En general, la proporción de restos de tal ácido carboxílico monofuncional en el polímero no será mayor que aproximadamente 5% en moles, normalmente no más que aproximadamente 3% en moles y deseablemente no más que aproximadamente 2% en moles, del ácido dímero total usado.

La reacción de oligomerización que se usa para preparar ácidos dímeros también dará lugar en general a productos trímeros (a veces denominado "ácido" trímero) y los ácidos dímeros incluyen típicamente al menos algún ácido trímero. Los compuestos tricarboxílicos, tales como ácido trímero, proporcionarán sitios para la ramificación de cadenas y pueden conducir a polímeros reticulados. Esto se puede reducir a efectividad de los polímeros como estructurantes y por esta razón puede no ser deseable, aunque se puede usar el efecto para ajustar las propiedades estructurantes de los polímeros. La proporción de restos de tales compuestos carboxílicos trifuncionales en los polímeros usados en la invención puede ser hasta aproximadamente 30% en moles, más normalmente no más de aproximadamente 25% en moles, de los restos de ácido dímero totales usados. Serán típicas cantidades de 1 a 25% en moles, más normalmente de 2 a 20% en moles, de los restos de ácido dímero totales usados. No hemos encontrado necesario usar ácido dímero purificado para preparar estructurantes satisfactorios.

Los ácidos dímeros se pueden usar como el ácido libre o como derivados reactivos adecuados, en particular ésteres alquílicos (normalmente diésteres) inferiores, por ejemplo, C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y en particular metílicos.

Otros ácidos dicarboxílicos se pueden incluir si se desea, por ejemplo, para modificar las propiedades estructurantes de los compuestos tales diácidos pueden ser ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, por ejemplo, C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, y normalmente serán compuestos alifáticos. Típicamente, tales ácidos dicarboxílicos son de la fórmula: HOOC-R<sup>2</sup>-COOH, donde R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbilo C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub> que puede ser saturado o insaturado, lineal o ramificado y puede ser aromático, por ejemplo, un anillo de fenilo (proporcionando así un ácido dicarboxílico ftálico, tereftálico o isoftálico) o y grupo deseablemente alifático, típicamente un alquileo o alquenileo y puede ser cíclico aunque es deseablemente de cadena abierta. Comúnmente R<sup>2</sup> es un grupo: -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-, donde m es de 2 a 8. Debido a que se pueden usar mezclas de diferentes ácidos dicarboxílicos (o derivados reactivos) para preparar materiales usados en la práctica, m puede parecer que no es integral, debido a que será un promedio. Derivados reactivos adecuados de los ácidos dicarboxílicos incluyen ésteres alquílicos inferiores, por ejemplo, C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y en particular metílicos (normalmente diésteres) y anhídridos, en particular anhídridos cíclicos tales como anhídridos succínico, maleico y ftálico. El "otro" ácido dicarboxílico puede incluir ácidos carboxílicos funcionales superiores, por ejemplo, ácidos tricarboxílicos, tales como el ácido trimelítico además de ácido tricarboxílico incluido en el dímero. Si se incluye la proporción de ácido dicarboxílico que sea distinto de ácido dímero no será típicamente mayor que aproximadamente 70% en moles, más normalmente no mayor que aproximadamente 60% en moles y deseablemente no mayor que aproximadamente 50% en moles, del ácido dicarboxílico total (ácido dímero más otro ácido dicarboxílico) usado. Igualmente, la proporción de ácido dímero será típicamente al menos aproximadamente 30% en moles, más normalmente al menos aproximadamente 40% en moles y deseablemente al menos aproximadamente 50% en moles, del ácido dicarboxílico total (ácido dímero más otro ácido dicarboxílico) usado. Cuando se usan otros ácidos dicarboxílicos la proporción usada será en general de 2 a 70, más normalmente de 5 a 60 y típicamente de 10 a 50, % en moles del ácido dicarboxílico total. Considerando que los diácidos dímeros tienen sustancialmente pesos moleculares mayores que los "otros" ácidos dicarboxílicos, estos intervalos corresponden extensamente a aproximadamente 0,5 a 35, 1,1 a 25 y 2,3 a 20, % en peso del ácido dicarboxílico total.

El ácido monocarboxílico usado como material de partida en la preparación de poliésteres de la invención son ácidos grasos alifáticos lineales, en particular alifáticos y especialmente saturados, de hidrocarbilo C<sub>20</sub> a C<sub>30</sub> y deseablemente C<sub>20</sub> a C<sub>24</sub>. Típicamente son de la fórmula (III): R<sup>5</sup>CO<sub>2</sub>H, donde R<sup>5</sup> es un grupo hidrocarbilo alifático C<sub>19</sub> a C<sub>23</sub>, en particular alquilo. Los derivados reactivos de ácidos monocarboxílicos que se pueden usar en la reacción sintética incluyen ésteres alquílicos inferiores, por ejemplo, C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y en particular metílicos.

La longitud de las cadenas de ácido graso monocarboxílico parece estar directamente relacionada con la eficacia de estructuración de compuestos de, y usados en, la invención – el uso de ácidos grasos de cadena más corta que C<sub>16</sub> parece proporcionar poca estructuración, si proporciona alguna, por ejemplo, espesamiento, aumento de la viscosidad o efecto gelificante (al menos a temperatura normal) y hemos encontrado que cadenas más largas tales como cadenas de C<sub>20</sub> o más largas pueden proporcionar estructurantes más eficaces. Así, un ácido monocarboxílico deseado es especialmente el ácido behénico. La presencia de ramificación o insaturación en las cadenas de los ácidos monocarboxílicos es en general no deseable ya que hace a los productos basados en tales ácidos estructurantes mucho menos eficaces. Las proporciones de ácidos monocarboxílicos ramificados o insaturados serán en general bajas, típicamente un promedio no mayor que 10% en moles, más normalmente no mayor que 5% en moles y deseablemente no mayor que 2% en moles, por ejemplo, de 1 a 5% en moles, de los restos de ácido graso monocarboxílico totales en los compuestos.

Se pueden usar mezclas de ácidos monocarboxílicos si se desea y puede ser ventajoso para permitir que se ajusten las propiedades de los productos. Usar combinaciones de ácidos monocarboxílicos de cadena larga proporcionará en general productos cuyas propiedades sean intermedias entre las propiedades de los respectivos productos

hechos totalmente con los respectivos ácidos grasos. Incluir pequeñas proporciones de ácidos monocarboxílicos de cadena corta (en particular más corta que 16 átomos de carbono) o ramificados o insaturados (de cualquier longitud de cadena) tenderá a hacer los productos menos eficaces como estructurantes de tipo gelificante. Sin embargo, incluir proporciones relativamente pequeñas de tales ácidos monocarboxílicos de cadena más corta o de ácidos monocarboxílicos ramificados o insaturados puede ser beneficioso para permitir que se modifiquen las propiedades del estructurante, por ejemplo, para mejorar las propiedades sensoriales tales como la sensación en la piel. Las proporciones de ácidos monocarboxílicos de cadena corta serán en general relativamente modestos, típicamente un promedio de no más de 30% en moles, más normalmente no más de 25% en moles y deseablemente no más de 20% en moles, por ejemplo, de 1 a 20% en moles y en particular de 5 a 15% en moles de los restos de ácido graso monocarboxílico totales en los compuestos.

Se puede conseguir un espesamiento significativo con moléculas de poliéster incluso relativamente pequeñas y los compuestos de, y usados en, la invención presentan típicamente un peso molecular promedio numérico (en Daltons) de desde 1.000 a 10.000, más normalmente desde 1.200 a 7.000 y en particular desde 1.300 a 6.000 y un correspondiente peso molecular promedio ponderal de desde 2.500 a 20.000, más normalmente desde 2.500 a 12.000 y en particular desde 2.500 a 10.000. (Basado en pesos moleculares medidos por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno). Tales valores de pesos moleculares corresponden a longitudes de cadena procedentes de la esterificación y polimerización nominal del poliol y el ácido dicarboxílico dímero (que también puede incluir otro ácido dicarboxílico) de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 20, más normalmente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 y en particular desde aproximadamente 1 a aproximadamente 7,5, unidades repetidas (basado en una unidad de éster de poliol-ácido dicarboxílico terminado en hidroxil/carboxil). Por supuesto, el número de "unidades repetidas" y el peso molecular son valores medios y por tanto pueden ser números no enteros.

La extensión en la que se esterifican los grupos hidroxilo disponibles totales en los componentes de reacción usados en preparar los productos de la invención puede tener un efecto significativo sobre la eficacia de los compuestos de, y usados en, la presente invención como estructurantes. En general, un mínimo de 40%, más normalmente al menos 50% y deseablemente al menos 60% de los grupos poliol-hidroxilo totales se esterificará. A niveles inferiores de esterificación, la proporción de grupos hidroxilo libres es suficientemente alta para reducir de manera significativa la solubilidad en aceite de los oligoésteres y tener así un efecto perjudicial sobre la realización de espesamiento de los compuestos. Claramente, el número máximo de tales restos éster dependerá del número de grupos hidroxilo en el poliol original. Sin embargo, en la práctica es difícil conseguir reacción completa así que el nivel de esterificación en general no es mayor que aproximadamente 90% y comúnmente no mayor que aproximadamente 80% de los grupos hidroxilo en el poliol original. (En el cálculo del número de grupos hidroxilo en el poliol original, cualquiera que reaccione para formar éteres en las condiciones de reacción, por ejemplo, como en la formación de sorbitol a partir de sorbitán, no está incluido). Dentro de estos intervalos, la proporción de grupos hidroxilo libres se puede usar para modular o moderar los efectos de espesamiento de los compuestos.

En conjunto, es deseable que los oligómeros tengan un exceso de grupos hidroxilo sobre los grupos carboxilo. La relación molar de grupos OH:COOH (basada en las cantidades de estos grupos funcionales en los materiales de partida) es deseablemente al menos 1,3, más normalmente al menos 1,5 y puede ser hasta 2,8, aunque más normalmente hasta aproximadamente 2,5.

Para generar una preponderancia de extremos hidroxilo (sobre carboxilo) en el oligoéster producto, el poliol se usará en general en exceso molar sobre el ácido dicarboxílico dímero (y cualquier otro), lo más comúnmente en una relación molar de poliol:diácido de desde 1,1 a 2, más comúnmente desde 1,25 a 2. La cantidad del ácido monocarboxílico usada dependerá del número de grupos hidroxilo en el poliol y la proporción de hidroxilos que se desea para esterificar en el producto. En general la proporción usada será de 1 a 2,5, más normalmente de 1 a 2,2 y especialmente de 1,2 a 2, moles de ácido monocarboxílico por mol de poliol. De acuerdo con esto, las relaciones del poliol, ácido dicarboxílico dímero (y cualquier otro) y ácido monocarboxílico usado estará en general en el intervalo 1:0,5 a 0,95:1 a 2,5, más normalmente 1:0,5 a 0,85: 1 a 2,2, y deseablemente 1:0,6 a 0,85 : 1,2 a 2. Los productos de la invención tendrán típicamente un índice de hidroxilo (no OH) de desde 15 a 350, más normalmente de 25 a 300.

Los compuestos de, y usados en, la invención son oligo- o poliésteres del poliol, ácido dicarboxílico, incluyendo dímero, y ácido monocarboxílico, pero no está clara su estructura molecular exacta. A partir de medidas de peso molecular usando cromatografía de permeación de gel parece que el poliol y ácido dicarboxílico, incluyendo dímero, se unen para formar una cadena principal oligo- o polimérica y que se esterifica el ácido monocarboxílico a algunos o todos los grupos poliol-hidroxilo restantes. Es probable que los compuestos sean mezclas de diferentes moléculas y es probable que se incluyan algunas cadenas lineales relativamente lineales, por ejemplo, como a partir de reacción entre el ácido dicarboxílico, incluyendo dímero, y grupos hidroxilo  $\alpha,\omega$ -primarios como en glicerol o sorbitol, algunas cadenas "enroscadas" tales como que surgen de reacción entre el ácido dicarboxílico, incluyendo dímero, y grupos hidroxilo en particular secundarios, no terminales y algunas cadenas o grupos ramificados o incluso reticulados.

Los compuestos de, y usados en, la invención son principalmente terminados en OH y la proporción de grupos ácido carboxílico libres es pequeña, como se refleja en los índices de acidez medidos que típicamente corresponden a un peso equivalente significativamente superior para el contenido en ácido carboxílico que el peso molecular medido.

- Típicamente los índices de acidez serán comúnmente menores que 10, por ejemplo, menores que 5,  $\text{mg (KOH).g}^{-1}$  aunque en el caso de que el poliol sea susceptible de anhidrización, por ejemplo, sorbitol y se desee que el producto tenga bajos niveles de anhidrización, se pueden usar condiciones menos conductoras en la esterificación y esto puede dar como resultado índices de acidez algo mayores, por ejemplo, hasta  $20 \text{ mg (KOH).g}^{-1}$ . Reflejar que los productos de, y usados en, la invención son principalmente terminados en OH (más bien que terminados en carboxilo) el OH no será normalmente significativamente mayor que el índice de acidez, por ejemplo, al menos 1,5 veces el índice de acidez (ambos en  $\text{mg (KOH).g}^{-1}$ ).
- Los compuestos de, y usados en, la invención se pueden preparar por una esterificación en general convencional usando un poliol, el dímero y posiblemente otro ácido dicarboxílico (o derivado o derivados reactivos) y un ácido monocarboxílico (o derivado reactivo) como materiales de partida. Hemos preparado con éxito los compuestos de, y usados en, la invención por una ruta de una fase directa en que los tres componentes: el poliol, el o los ácidos dicarboxílicos (o derivado o derivados reactivos) y el ácido monocarboxílico (o derivado reactivo) se mezclan y reaccionan juntos en condiciones de (trans-)esterificación, en particular a temperaturas elevadas y en presencia de un catalizador.
- Las condiciones de reacción implicarán típicamente usar una temperatura de reacción de desde 150 a 250°C y en particular 170 a 240°C. En el caso de que se usen ácidos libres como reactivos en esterificación directa, la reacción se puede realizar a presión atmosférica o a vacío moderado, por ejemplo, a presiones de 50 a 250 mbares, en particular aproximadamente 100 mbares manométricos para facilitar la eliminación de agua de reacción y se realizarán reacciones de transesterificación usando ésteres de alquilo inferior normalmente a presión atmosférica.
- Los catalizadores adecuados dependerán de los materiales de partida reales y el producto deseado. Para esterificaciones directas los catalizadores típicos incluyen catalizadores básicos tales como hidróxidos o carbonatos de metal alcalino, tales como hidróxido o carbonato de sodio o potasio, en particular carbonato de potasio o catalizadores ácidos, tales como ácidos sulfónicos, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico u oxiácidos de fósforo tales como ácido fosfórico o en particular si es deseable evitar reacciones de oxidación de formación de color, en especial con polioles de partida tales como sorbitol, ácido fosforoso y catalizadores que combinan ácido fosfórico y/o fosforoso con álcali, típicamente a una relación molar de desde 1:1 a 1:3 y para transesterificaciones catalizadores típicos incluyen base de metal alcalino relativamente suave tal como carbonatos, en particular carbonato de potasio, ésteres titanato, tales como titanato de tetrabutilo.
- La invención incluye además un procedimiento para preparar un compuesto estructurante de la invención que comprende hacer reaccionar un poliol (o derivado reactivo), un ácido dicarboxílico, incluyendo dímero, (o derivado reactivo) y un ácido monocarboxílico graso (o derivado reactivo) juntos en condiciones de esterificación para formar un derivado estructurante de poliéster graso.
- Se puede estructurar un amplio intervalo de aceites usando los compuestos de la invención y los mejores de tales compuestos proporcionarán estructuración en un amplio intervalo de aceites (más bien que un intervalo relativamente estrecho para cada compuesto estructurante). El intervalo de polaridad del aceite para el que se puede proporcionar estructuración es amplio oscilando desde aceites no polares tales como aceites parafínicos a aceites alcoxilados. Una manera de expresar este intervalo de polaridad es usar un parámetro de solubilidad numérico. Hemos encontrado que el parámetro  $\delta^t$  de solubilidad de Hansen y Beerbower que combina componente dispersivo (van der Waals), polar (Culombico) y de unión de hidrógeno (véase el Manual CRC de Parámetros de Solubilidad y Otros Parámetros de Cohesión págs. 85 a 87) proporciona buena correspondencia con la polaridad como se refleja en la realización de los aceites que hemos investigado. Los valores numéricos de parámetro de solubilidad dados más adelante son valores  $\delta^t$  de Hansen y Beerbower abreviados como valores "HBSP". Generalmente los estructurantes de, y usados en, esta invención pueden proporcionar estructura en aceites con valores HBSP que oscilan desde 15 (muy no polar) a 25 (altamente polar) en particular de 15 a 22.
- Los aceites típicos que se pueden estructurar usando compuestos de la invención incluyen:
- polialcoxilato de alcohol graso, en particular propoxilatos tales como los alcoxilatos de alcoholes grasos  $C_{12}$  a  $C_{20}$ , en particular  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  y  $C_{18}$  que pueden ser lineales por ejemplo, como en los ácidos palmítico y esteárico o alcohol ramificado, por ejemplo, como en el alcohol isoestearílico (en la práctica un producto típicamente procedente de fabricación de ácido dímero que contiene una mezcla de alcoholes  $C_{14}$  a  $C_{22}$  principalmente ramificados promediando aproximadamente  $C_{18}$ ), con 3 a 25 en particular de 7 a 20 alcoxilato, especialmente etoxilato, propoxilato o mezclas de unidades de etoxilato y propoxilato, por ejemplo, el 15-poli-propoxilato de alcohol estearílico disponible en Uniqema con el nombre comercial Arlamol E (HBSP 20,8);
  - aceites de éster en particular los basados en ácidos grasos lineales, ramificados o insaturados y alcoholes grasos lineales, ramificados o insaturados  $C_2$  a  $C_{22}$ , y típicamente ésteres procedentes de ácido o ácidos monocarboxílicos con alcohol o alcoholes monohídricos; ácido o ácidos di o tricarboxílicos con monohidroalcohol o monohidroalcoholes con alcohol o alcoholes monohídricos o alcohol o alcoholes di o polihídricos con ácido o ácidos monocarboxílicos, por ejemplo, el aceite de éster disponible en Uniqema con el nombre comercial Estol 3609 (HBSP 20,4), el aceite de isoestearato de isopropilo disponible en Uniqema con el nombre comercial Prisorine 2021 (HBSP 17.7) y el aceite de oleato de metilo disponible en Uniqema

## ES 2 377 461 T3

con el nombre comercial Priolube 1400 (HBSP 17.9);

aceites de ésteres aromáticos, en particular ésteres si es ácido benzoico y alcohol o alcoholes monohídricos C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub> por ejemplo, el aceite de benzoato C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub> de Finetex con el nombre comercial Finsolve TN (HBSP 19.1);

- 5 alcoholes grasos líquidos ramificados, en particular alcoholes de Guerbet por ejemplo, octildodecanol o alcohol isoestearílico (véase anteriormente) por ejemplo, el alcohol isoestearílico disponible en Uniqema con el nombre comercial Prisorine 3515 (HBSP 17.9);

ácidos grasos líquidos ramificados, en particular ácido isoesteárico y ácido dímero (ácidos grasos dimerizados, en particular ácidos oleico y/o linoleico), tales como ácido dilinoleico (HBSP 17.8) y

- 10 ácidos de parafina, especialmente ácidos de parafina ramificados por ejemplo, el aceite isoparafínico disponible en Uniqema con el nombre comercial Arlamol HD (HBSP 15.6);

aceites de silicona, que pueden ser volátiles o no volátiles, en particular aceites de dimetilpolisiloxano (aceites de dimeticona), incluyendo aceites de ciclometicona y aceites de silicona con sustituyentes no metílicos como en feniltrimeticona.

- 15 Los aceites, en particular los aceites anteriores se pueden usar como mezclas de dos o más tipos diferentes de aceites, por ejemplo, mezclas de aceites de silicona y aceites de éster.

La cantidad del estructurante incluido en las formulaciones a base de aceite dependerán del efecto deseado, pero normalmente estarán en el intervalo de 0,1 a 10% en peso, más normalmente de 0,2 a 7% y en particular de 0,5 a 5% en peso de la formulación.

- 20 Los compuestos de, y usados en, esta invención se pueden usar solos o, si se desea, junto con otros estructurantes, en particular para asegurar que el efecto estructurante deseado consiga el intervalo de temperatura total requerido para un producto particular, cuando se usa con otros estructurantes, la proporción de estructurante de la invención en general será de 25 a 95%, más normalmente de 40 a 80%, en peso del estructurante total usado. La cantidad total de estructurantes cuando se usan mezclas estará en general dentro de los intervalos proporcionados anteriormente para los compuestos de la invención.

Los estructurantes en general se incorporarán a las formulaciones a base de aceite disolviendo el estructurante en el aceite, normalmente a temperatura moderadamente elevada típicamente de 50 a 90°C, más normalmente de 60 a 85°C, comúnmente a aproximadamente 80°C y después enfriando la mezcla o permitiendo que la mezcla se enfríe a temperatura normal. Los efectos estructurantes llegan a ser aparentes con el enfriamiento.

- 30 Los compuestos de, y usados en, la invención son útiles como estructurantes en sistemas a base de aceite, en particular en formulaciones para el cuidado personal. Los efectos deseables que se usarán para proporcionar pueden incluir: viscosidad mejorada oscilando desde espesamiento modesto a gelificación verdadera que puede ser útil en la preparación de geles anhidros que puedan proteger los componentes de la formulación sensibles a la humedad y/o al oxígeno; modificar el perfil reológico, para modificar el suministro o esparcimiento de la formulación o proporcionar protección mejorada del color o UV; adhesión superficial mejorada, proporcionando mejor resistencia al desgaste o al agua o propiedades de no transferencia; propiedades sensoriales táctiles mejoradas proporcionando aceitosidad percibida reducida o para crear una impresión de suavidad o estabilidad de la formulación mejorada por reducción o evitando la separación, sedimentación o sinéresis. La forma física de tales formulaciones para el cuidado personal incluye dispersiones de materiales cosméticos, por ejemplo pigmentos, componentes de filtro solar u otros materiales activos en formulaciones con base oleosa; en emulsiones de agua en aceite, por ejemplo, cremas para la piel o en formulaciones de aceite en agua para reducir la aceitosidad percibida después de la aplicación en particular después de que la fase continua de agua se evapore de, o se absorba en, la piel. Los tipos de producto para el cuidado personal al que es aplicable esta tecnología incluyen productos cosméticos decorativos tales como barra de labios, máscara, base cosmética y polvos en crema; productos antitranspirantes y desodorantes, en particular barras y geles; aceites para el bebé (en particular basados en aceites de parafina) y otras mezclas de aceites para el cuidado de la piel incluyendo pelo, masaje, eliminador de maquillaje y productos de limpieza; champús, en particular en el caso en que se desee un material portador relativamente viscoso y productos de protección solar, en particular filtros solares, por ejemplo, los basados en todo o en parte en pigmentos ultrafinos tales como dióxido de titanio u óxido de cinc o materiales similares. La cantidad del estructurante incluida en tales formulaciones para el cuidado personal estarán en general dentro de los intervalos proporcionados anteriormente y otros estructurantes pueden estar incluidos si se desea también como se describió anteriormente.

Otros usos finales de los compuestos de la invención incluyen como estructurantes en formulaciones de protección de cultivos a base de aceite, en particular formulaciones denominadas que pueden fluir en aceite y como estructurantes en grasas.

- 55 Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y los porcentajes son molares a menos que se indique de otro modo.

**Materiales**

P1 sorbitol

DA1 ácido dímero oleico- Pripol 1017 ex Uniqema

DA2 ácido dímero oleico hidrogenado - Pripol 1006 ex Uniqema

5 DA3 mezcla molar 1:1 de ácido sebácico y DA1

FA1 mezcla de ácido palmítico/ácido esteárico 1:1 molar - Pristerene 9559 ex Uniqema

FA2 ácido behénico - Prifrac 2987 ex Uniqema

Cat1 carbonato de potasio

Cat2 una mezcla de  $H_3PO_3$  y NaOH en una relación molar de 1,59:4,0

10 Aceite 1 15-polipropoxilato de alcohol estearílico - Arlamol E ex Uniqema

Aceite 2 aceite de éster de glicerol tris-2-etilhexanoato - Estol 3609 ex Uniqema

Aceite 3 mezcla de éster de benzoato C12/15 - Finsolv TN ex Finetex

Aceite 4 alcohol isoestearílico - Prisorine 3515 ex Uniqema

Aceite 5 isoestearato de isopropilo - Prisorine 2021 ex Uniqema

15 Aceite 6 aceite emoliente de isohexadecano - Arlamol HD ex Uniqema

Aceite 7 oleato de metilo - Priolube 1400 ex Uniqema

**Procedimientos de ensayo**

Índice de Acidez – se midió usando el procedimiento ASTM D1980-87 y los resultados se indican como "IA" en  $mg (KOH).g^{-1}$ .

20 N° Hidroxilos - se midió usando el procedimiento ASTM D1957-88 y los resultados se indican como Hidroxilo libre ("OH Libre" no es OH - IA) "OH" en  $mg (KOH).g^{-1}$

Se midió la viscosidad en una disolución de estructurante en general en una concentración de 5% en peso (un poco se hizo a 10% en peso) en el aceite de ensayo usando un viscosímetro Brookfield DV1+ en general a 10 rpm (un poco se midió a 5 rpm como se indica con los datos) usando barra T S95, haciéndose la medición 1 minuto después de empezar a rotar la barra T, y los resultados se indican en Pa.s.

25

Se midió el Peso Molecular por cromatografía de permeación en gel en un sistema Viscotek Evolution GPC usando una columna de gel mezclado y eluyente de THF frente a patrones de poliestireno. Los resultados permitieron que se calcularan los dos pesos moleculares promedio numérico y ponderal.

**Ejemplos de Síntesis**

30 **Ejemplo de Síntesis SE1 Comparativo** – Estearato/palmitato de poli(dimerato de sorbitol)

Se cargaron poliol P1 anhidro (47,3 g; 0,26 mol), ácido dímero DA1 (88,0 g; 0,16 mol), ácido graso monocarboxílico FA1 (105,3 g; 0,39 mol) y catalizador Cat1 2,61 g (7,5% en moles basado en poliol) en un matraz de fondo redondo de 500 ml provisto de agitador de paletas, condensador de agua de brazo lateral y matraz de recogida, bomba de vacío, tubo burbujeador de nitrógeno y termómetro (termopar) y una manta eléctrica. Se calentó la mezcla con agitación (300 ppm) a 170°C con un tubo burbujeador de nitrógeno bajo un vacío de 100 mbares. Se detuvo la reacción cuando el índice de acidez era  $< 5 mg (KOH).g^{-1}$  (después de 7 h) y se vació el producto. El peso molecular medido fue Mn 2.220; Mp 6.390.

35

**Ejemplo de Síntesis SE2** – Behenato de poli(dimerato de sorbitol)

Se cargaron poliol P1 anhidro (40,2 g; 0,22 mol), ácido dímero DA2 (74,3 g; 0,13 mol), ácido graso monocarboxílico FA2 (135,4 g; 0,40 mol), catalizador Cat2 0,28 g (1,59% en moles de ácido fosforoso basado en poliol) en un matraz de fondo redondo de 500 ml provisto de un agitador de paletas, condensador de agua de brazo lateral y matraz de recogida, tubo burbujeador de nitrógeno y termómetro (termopar) y una manta eléctrica. Se calentó la mezcla con agitación (300 ppm) a 240°C con un tubo burbujeador de nitrógeno. Se detuvo la reacción cuando el índice de acidez era  $< 5 mg (KOH).g^{-1}$  (después de 7 a 8 h) y se vació el producto. El peso molecular medido fue Mn 2.400; Mp 6.370.

40



Se prepararon más ésteres de oligo(éster dímero de sorbitol) por los procedimientos generales explicados en los Ejemplos de Síntesis SE1 y SE2 pero haciendo cambios apropiados en las proporciones o condiciones de los materiales. Los productos preparados en los Ejemplos de Síntesis y las condiciones de reacción usadas se resumen en la Tabla 1 a continuación.

5

Tabla 1

Ej N°	Poliol		Ácido dímero		Monoácido		Catalizador		Temp (°C)	Pres (mbar)	Tiempo (h)	IA	OH no
	Tipo	mol	Tipo	mol	Tipo	mol	Tipo	mol					
SE1	P1	1	DA1	0,6	FA1	1,5	Cat1	7,5	170	100	7	3,7	294
SE2	P1	1	DA2	0,6	FA2	1,8	Cat2	1,59	240	atm	7,5	4,5	29
SE3	P1	1	DA1	0,6	FA2	1,5	Cat1	7,5	170	100	12	6,3	159
SE4	P1	1	DA2	0,8	FA2	2,0	Cat2	1,59	240	atm	4,5	10,7	47
SE5	P1	1	DA3	0,6	FA2	1,5	Cat1	7,5	170	100	9	11,8	179
SE6	P1	1	DA2	0,5	FA2	1,5	Cat1	7,5	200	atm	2	18,0	188
SE7	P1	1	DA2	0,5	FA2	1,5	Cat1	7,5	200	atm	3	10,0	173

**Ejemplo de Aplicación Comparativo AE1 y Ejemplos de Aplicación AE2 a AE5**

10

Se hicieron formulaciones de ensayo disolviendo los polímeros de los Ejemplos de Síntesis SE1 a SE7 en diversos aceites por calentamiento de una mezcla de aceite y estructurante a 80°C con agitación moderada y permitiendo que la mezcla se enfriara a temperatura normal una vez que se hubo disuelto el estructurante. Tanto en los Ejemplos AE2, AE4 y AE5 5% en peso de polímero como en los Ejemplos AE1 y AE3 10% en peso de polímero, se usó el polímero y aceite combinados. La viscosidad de los aceites se midió el día después de la preparación del aceite estructurado y los resultados se indican en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Ej N°	Viscosidad (Pa.s)						
	Aceite 1	Aceite 2	Aceite 3	Aceite 4	Aceite 5	Aceite 6	Aceite 7
1	36,7	47,5	(1)	(1)	(1)	15,8	-
2	98	55	0,018	48	0,021	0,025	-
3	52,5	49,8	29,5	113	11,6	8,3	-
4	98,5	35	0,020	10,5	0,020	1,5	-
5	0,080	4,2	50	(1)	2,5	16,5	-
6	84	-	-	13	-	16,5	127
7	196	-	-	21	-	2,5	105

(1) producto demasiado insoluble para preparar disolución de ensayo

15

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un compuesto estructurante de aceite de poliéster que se puede obtener por la reacción de un ácido dicarboxílico dímero, procedente de ácidos oleico, linoleico y/o linolénico, un poliol que tiene al menos 3 grupos hidroxilo con un promedio de 1 a 2 grupos hidroxilo primarios y al menos uno, en particular 1 a 4, grupo(s) hidroxilo secundario(s) y un ácido graso monocarboxílico C<sub>20</sub> a C<sub>30</sub>, en particular C<sub>20</sub> a C<sub>24</sub>.
- 2.** Un compuesto estructurante de aceite de poliéster según la reivindicación 1, en el que el poliol es glicerol, sorbitol, sorbitán o una mezcla o combinación de éstos.
- 3.** Un compuesto estructurante de aceite de poliéster según o la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el ácido dicarboxílico dímero se basa en dímero de ácido oleico.
- 10 **4.** Un compuesto estructurante de aceite de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ácido dicarboxílico incluye además del ácido dicarboxílico dímero un ácido dicarboxílico es de la fórmula HOOC-R<sup>2</sup>-COOH, donde R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbilo C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>.
- 5.** Un compuesto estructurante de aceite de poliéster según la reivindicación 4, en el que R<sup>2</sup> es un grupo -(CM<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, donde m es de 2 a 8.
- 15 **6.** Un compuesto estructurante de aceite de poliéster según la reivindicación 5, en el que el ácido graso monocarboxílico es ácido behénico.
- 7.** Un aceite estructurado que comprende un aceite y un compuesto estructurante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 20 **8.** Un aceite estructurado según la reivindicación 7, en el que el aceite es uno o más de: un polialcoxilato de alcohol graso, un aceite de éster, un aceite de éster aromático; un alcohol graso líquido ramificado; un ácido graso líquido ramificado; un aceite de parafina y/o un aceite de silicona.
- 9.** Un aceite estructurado según o la reivindicación 7 o la reivindicación 8, que contiene de 0,1 a 10% en peso de estructurante.
- 25 **10.** Un producto para el cuidado personal que incluye un aceite estructurado según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.
- 11.** Un producto para el cuidado personal según la reivindicación 10, en la forma de una formulación a base de aceite, una emulsión de agua en aceite o una emulsión de aceite en agua.
- 30 **12.** Un producto para el cuidado personal según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, que es una barra de labios, máscara, base cosmética o polvo en crema; una barra antitranspirante y desodorante o gel; un aceite para bebés, un producto para el cabello, masaje, eliminador de maquillaje o de limpieza; un champú o un producto de protección solar.