

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 978**

51 Int. Cl.:
C07C 219/06 (2006.01)
C07C 219/08 (2006.01)
A61Q 19/10 (2006.01)
A61Q 5/12 (2006.01)
A61K 8/44 (2006.01)
C11D 1/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07004301 .3**
96 Fecha de presentación: **02.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1964832**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2008**

54 Título: **Esterquats poliméricos con cadenas laterales asimétricas**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.09.2012

73 Titular/es:
COGNIS IP MANAGEMENT GMBH
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:
Bigorra Llosas, Joaquin;
Behler, Ansgar y
Amela Conesa, Cristina

74 Agente/Representante:
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 2 386 978 T3

DESCRIPCION

Esterquats poliméricos con cadenas laterales asimétricas.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se relaciona con el campo de productos cosméticos y se refiere a nuevos agentes tensioactivos poliméricos catiónicos con cadenas laterales asimétricas, especialmente útiles para aplicaciones en el cuidado del cabello y la piel.

Antecedentes de la invención

- 10 Por el término "esterquats" se entiende en general sales de ésteres de trietanolamina de ácidos grasos cuaternizados que son ampliamente adecuados tanto para suavizar fibras como para acondicionar el cabello. En la última década, estas sustancias han desplazado significativamente en el mercado a compuestos de amonio cuaternario convencionales, por ejemplo, cloruro de diestearil dimetil amonio, en virtud de su mejor compatibilidad eco-toxicológica. Comentarios de este tema se han publicado desde principio de la década de 1990, por ejemplo, por O. Ponsati en C.R. CED-Congress, Barcelona, 1992, página 167, por R. Puchta et al. en Tens. Surf. Det. 30, 186 (1993), por M. Brock en Tens. Surf. Det. 30, 394 (1993) y por R. Lagerman et al. en J. Am. Oil. Chem. Soc., 71, 97 (1994). Desde entonces, varios tipos de esterquats y también "amidaequats" se han sintetizado de manera que un enorme estado de la técnica ya está disponible para todos aquellos que buscan un esterquat adecuado para solucionar su problema específico. Sin embargo, uno puede todavía encontrar huecos donde los productos conocidos en el mercado o incluso en la literatura al respecto no se ajustan a las exigencias del mercado, especialmente en los casos en que el cliente espera que los productos se ajusten a un perfil complejo.
- 20 Por ejemplo, en EP0770594B1 (Henkel) se describen esterquats poliméricos que se pueden obtener por esterificación de mezclas de ácidos mono- y dicarboxílicos con alcanolaminas y cuaternización subsiguiente de las mezclas de mono-, di- y triésteres por medio de agentes de alquilación adecuados. La estructura polimérica se logra mediante el uso de aproximadamente 50% de ácidos dicarboxílicos puenteando las estructuras monoméricas que se derivan del ácido monocarboxílico, más particularmente ácidos grasos. El documento enseña que los ácidos grasos son adecuados con respecto a la parte de ácido monocarboxílico de la molécula de C₆ a C₂₂, mientras que el uso de ácidos grasos de cadena media /larga de 12 a 18 átomos de carbono representan la forma de realización preferida de la invención. El ácido dicarboxílico preferido es el ácido adípico, mientras que la relación molar de los dos componentes que forman el esqueleto de la molécula, por así decirlo, es variable entre 1:10 y 10:1. Como una cuestión de hecho, los esterquats revelan sólo aquellas especies que tienen cadenas laterales simétricas largas o
- 25 nedias. No obstante, la ventaja importante en comparación con el estado de la técnica se deriva del hecho de que los productos pueden actuar como un tensioactivo catiónico o como un polímero catiónico en una formulación. La desventaja sin embargo es que las propiedades tensioactivas y especialmente las propiedades emulsionantes están dominadas por el comportamiento de las moléculas poliméricas. Por consiguiente, ha sido el objeto de la presente invención modificar la estructura de dichos esterquats poliméricos con el fin de un mejor equilibrio de las cualidades tensioactivas y poliméricas de los productos y mejorar su rendimiento sobre todo en las composiciones cosméticas, especialmente en productos para el cuidado del cabello.
- 30
- 35

La US2004180028 describe esterquats obtenibles a partir de una mezcla de ácidos caprílico, cáprico y adípico que se hace reaccionar con trietanolamina y luego con (CH₃)₂SO₄.

Descripción detallada de la invención

- 40 La presente invención se refiere a esterquats poliméricos con cadenas laterales asimétricas, obtenibles reaccionando alcanolaminas con una mezcla de
- I. ácidos monocarboxílicos C₆-C₁₀
 - II. ácidos monocarboxílicos C₁₂-C₂₂ y
 - III. ácidos dicarboxílicos,
- 45 y cuaternizando los ésteres resultantes con agentes de alquilación, opcionalmente después de alcoxilación.

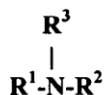
- 50 Sorprendentemente, se ha observado que equilibrar la longitud de cadena de la parte de ácido monocarboxílico de las moléculas mejora las propiedades tensioactivas de los productos sin influir negativamente las propiedades poliméricas. Más particularmente, se ha encontrado que la sustitución de los ácidos grasos de cadena media /larga por una mezcla de ácidos grasos de cadena corta y media/larga, que cambia la estructura de la molécula mediante la incorporación de cadenas laterales asimétricas, resuelve el problema que subyace a la presente invención.

Procedimiento de preparación

Los esterquats poliméricos con cadenas laterales asimétricas de acuerdo con la presente invención representan nuevos tensioactivos catiónicos. Más particularmente, los esterquats poliméricos se obtienen por reacción de

alcanolaminas con una mezcla de ácidos grasos de cadena corta, ácidos grasos de cadena media/larga y ácidos dicarboxílicos, y cuaternización de los ésteres resultantes con agentes de alquilación en forma conocida, opcionalmente después de alcoxilación.

De acuerdo con la presente invención, los esterquats poliméricos adecuados son derivados de alcanolaminas derivadas de aminas de la siguiente fórmula general (I).



(I)

en donde R^1 representa un radical hidroxietilo, y R^2 y R^3 independientemente uno de otro representan hidrógeno, metilo o un radical hidroxietilo. Ejemplos típicos son metildietanolamina (MDA), monoetanolamina (MES), dietanolamina (DEA) y trietanolamina (TEA). En una realización preferida de la presente invención, se emplea trietanolamina como material de partida.

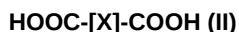
Por otro lado, en otra realización preferida de la presente invención, es posible utilizar mezclas de

I. ácidos monocarboxílicos seleccionados del grupo consistente en ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etil hexanoico, ácido caprílico y sus mezclas,

II. ácidos monocarboxílicos seleccionados del grupo consistente en ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico,

III. ácido esteárico, ácido oleico, ácido behénico, ácido erúcido y sus mezclas, y

ácidos dicarboxílicos de acuerdo con la fórmula general (II),



en donde [X] representa un grupo alqu(en)ileno opcionalmente hidroxi-sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Se ha de entender que los ácidos grasos que representan los grupos (i) y (ii) también puede abarcar mezclas de ácidos grasos de calidad técnica que se pueden derivar de la escisión de grasas y aceites, opcionalmente después de la separación y destilación adicionales, y por lo tanto también pueden incluir otras especies.

Ácidos dicarboxílicos (iii) adecuados para su uso como materiales de partida de acuerdo con la invención se seleccionan típicamente del grupo que consiste de ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido 1,12-dodecanodioico. Los mejores resultados, sin embargo, se obtienen mediante la incorporación de ácido adípico en el esterquat polimérico. Los esterquats poliméricos sobre todo preferidos se obtienen a partir de mezclas que consisten en ácido caprílico, ácido esteárico y ácido adípico.

Con respecto a las propiedades de los tensioactivos en los productos finales para el cuidado del cabello o la piel, se ha encontrado bastante ventajoso utilizar los ácidos monocarboxílicos que forman los grupos (i) y (ii) en relaciones molares de aproximadamente 30:70 a aproximadamente 70:30, y preferiblemente en una relación de aproximadamente 50:50.

Los ácidos grasos (i + ii) y los ácidos dicarboxílicos (iii) pueden ser utilizado en una relación molar de 1:10 a 10:1. Sin embargo, ha demostrado ser ventajoso ajustar una relación molar de 1:1 a 2:1. Las trietanolaminas, por un lado y los ácidos, es decir ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos juntos, por otro lado, puede ser utilizado en una relación molar de 1:1 a 1:2. Una relación molar de trietanolamina a los ácidos de 1:1,2 a 1:1,5 ha demostrado ser óptima. La esterificación puede llevarse a cabo de manera conocida, por ejemplo como se describe en la solicitud de patente internacional WO 91/01295 (Henkel). En una realización ventajosa, se lleva a cabo a temperaturas entre 120° C and 220° C, y más particularmente entre 130° C y 170° C bajo presiones de 0,01 a 1 bar. Los catalizadores adecuados son ácidos hipofosforosos y sales de metales alcalinos de los mismos, preferiblemente hipofosfito de sodio, que pueden utilizarse en cantidades de 0,01 a 0,1% en peso, y preferiblemente en cantidades de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,07% en peso basado en los materiales de partida. En aras de una calidad del color particularmente alta y la estabilidad, se ha demostrado ventajoso usar como co-catalizadores borohidruros de metales alcalinos y/o de metales alcalinotérreos, por ejemplo, potasio, magnesio y, en particular, borohidruro de sodio. Los co-catalizadores se utilizan normalmente en cantidades de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.000 ppm, y más particularmente en cantidades de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 ppm, de nuevo basado en los materiales de partida. Procedimientos correspondientes son también objeto de DE 4308792 C1 y DE 4409322 C1 (Henkel) a cuyos documentos se hace aquí referencia de manera específica. Alternativamente, la esterificación puede llevarse a cabo con los dos componentes en pasos sucesivos.

Los esterquats poliméricos que contienen óxido de polialquileño puede ser producidos por dos métodos. En primer lugar, se pueden emplear trietanolaminas etoxiladas. Esto tiene la ventaja de que la distribución de óxido de alquileño en el esterquat resultante es sustancialmente la misma en lo que respecta a los tres grupos OH de la

amina. Sin embargo, también tiene el inconveniente de que la reacción de esterificación es más difícil de llevar a cabo por motivos estéricos. Por consiguiente, el método preferido es el de alcoxilar el éster antes de cuaternización. Esto puede hacerse de manera conocida, es decir, en presencia de catalizadores básicos y a temperaturas elevadas. Los catalizadores adecuados son, por ejemplo, hidróxidos y alcoholatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, hidróxido de sodio preferentemente, y más preferiblemente metanolato de sodio. Los catalizadores se utilizan normalmente en cantidades de 0,5 a 5% en peso, y preferiblemente en cantidades de 1 a 3% en peso, basado en los materiales de partida. Cuando se emplean estos catalizadores, los grupos hidroxilo libres son principalmente alcoxilados. Sin embargo, si hidrotalcitas calcinadas o hidrotalcitas hidrofobizados con ácidos grasos se utilizan como catalizadores, los óxidos de alquileño se insertan también en los enlaces éster. Este método es preferible cuando la distribución de óxido de alquileño requerida se aproxima a la obtenida en el caso de utilizar trianolaminas alcoxilados. Se pueden emplear óxido de etileno y propileno y mezclas de los mismos (distribución al azar o en bloque) como óxidos de alquileño. La reacción se lleva a cabo normalmente a temperaturas en el intervalo de 100° C a 180 °C. La incorporación, en promedio, de 1 a 10 moles de óxido de alquileño por mol de éster aumenta la hidrofilia del esterquat, mejora la solubilidad y reduce la reactividad a los tensioactivos aniónicos.

La cuaternización de los ésteres de trianolamina de ácidos grasos/ ácidos dicarboxílicos puede llevarse a cabo de manera conocida. Aunque la reacción con los agentes de alquilación también puede llevarse a cabo en ausencia de disolventes, es recomendable usar al menos pequeñas cantidades de agua o alcoholes inferiores, el alcohol isopropílico preferiblemente, para la producción de concentrados que tienen un contenido en sólidos de por lo menos 80% en peso, y más particularmente al menos 90% en peso. Los agentes de alquilación adecuados son haluros de alquilo o arilo tal como, por ejemplo, cloruro de metilo, cloruro de bencilo, sulfatos de dialquilo, tal como sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo, por ejemplo, o carbonatos de dialquilo, tal como carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, por ejemplo. Los ésteres y los agentes alquilantes se usan normalmente en cantidades de 95 a 105 moles % calculado sobre la cantidad molar de nitrógeno dentro de la mezcla de ésteres, es decir, en una proporción sustancialmente estequiométrica. La temperatura de reacción está generalmente en el intervalo de 40 ° C a 80 ° C y más particularmente en el intervalo de 50 ° C a 60 ° C. Después de la reacción es aconsejable el agente de alquilación que no ha reaccionado por adición de, por ejemplo, amoníaco, una (alcohol)amina, un aminoácido o un oligopéptido como se describe, por ejemplo, en DE 14026184 A1 (Henkel).

Aplicación industrial

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de los esterquats poliméricos con cadenas laterales asimétricas para preparar composiciones cosméticas tales como, por ejemplo, composiciones para el cuidado de la piel o para el cuidado del cabello, en particular para preparar champús o acondicionadores en donde pueden estar presentes en cantidades de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 15, y más preferiblemente de 5 a 10% en peso, calculado sobre la composición final.

Composiciones cosméticas

Las composiciones que comprenden los nuevos esterquats poliméricos con cadenas laterales asimétricas pueden contener co-tensioactivos, cuerpos oleosos, emulsionantes, agentes superengrasantes, ceras que aportan un efecto perlado, factores de consistencia, polímeros, compuestos de silicona, ceras, estabilizantes, agentes de protección solar primarios y secundarios, agentes anticasca, agentes biogénicos, formadores de película, agentes intumescientes, hidrótrofos, conservantes, solubilizantes, agentes complejantes, agentes reductores, agentes alcalinizantes, esencias de perfumes, tintes y similares, tales como otros auxiliares y aditivos.

Co-tensioactivos

Otros auxiliares y aditivos preferidos son los tensioactivos aniónicos y/o anfóteros o zwitteriónicos. Ejemplos típicos de tensioactivos aniónicos son jabones, bencenosulfonatos de alquilo, alcanosulfonatos, olefinsulfonatos, alquilétersulfonatos, glicerolétersulfonatos, sulfonatos de ésteres metílicos, ácidos sulfograsos, sulfatos de alquilo, étersulfatos de alcoholes grasos, étersulfatos de glicerol, étersulfatos de ácidos grasos, hidroxilétersulfatos mixtos, (éter)sulfatos de monoglicéridos, (éter)sulfatos de amidas de ácidos grasos, sulfosuccinatos de mono- y dialquilo, sulfosuccinatos de mono- y dialquilo, sulfotriglicéridos, jabones de amidas, ácidos etercarboxílicos y sus sales, isetionatos de ácidos grasos, sarcosinatos de ácidos grasos, tauridas de ácidos grasos, N-acilaminoácidos tales como, por ejemplo, acilactilatos, aciltartratos, acilglutamatos y acilaspartatos, alquilsulfatos de oligoglucósidos, condensados proteicos de ácidos grasos (en particular productos vegetales a base de trigo) y alquil(éter)fosfatos. Si los tensioactivos aniónicos contienen cadenas de poliglicoléter, los mismos pueden tener una distribución de homólogos convencional aunque preferentemente tienen una distribución de homólogos de orden estrecho. Ejemplos típicos de tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos son alquilbetaínas, alquilamidobetaínas, aminopropionatos, aminoglicinatos, imidazolinio betaínas y sulfobetaínas. Los tensioactivos mencionados son todos ellos compuestos conocidos. Información sobre su estructura y producción puede encontrarse en trabajos sinápticos relevantes, véase por ejemplo J. Falbe (ed), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, páginas 54 to 124 or J. Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive (Catalysts, Surfactants and Mineral Oil Additives)", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, páginas 123-217. El contenido en porcentaje de tensioactivos en los preparados puede ser de 0,1 a 10% en peso y preferentemente es de 0,5 a 5% en peso, basado en el preparado.

Cuerpos oleosos

Cuerpos oleosos adecuados que forman constituyentes de las emulsiones O/W (aceite /agua) son, por ejemplo, alcoholes de Guerbet basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, con preferencia de 8 a 10 átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos C_6 - C_{22} lineales con alcoholes grasos C_6 - C_{22} lineales o ramificados o ésteres de ácidos carboxílicos C_6 - C_{13} ramificados con alcoholes grasos C_6 - C_{22} lineales o ramificados tales como, por ejemplo, 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, isoestearato de cetilo, oleato de cetilo, behenato de cetilo, erucato de cetilo, miristato de estearilo, pamitato de estearilo, estearato de estearilo, isoestearato de estearilo, oleato de estearilo, behenato de estearilo, erucato de estearilo, miristato de isoestearilo, palmitato de isoestearilo, estearato de isoestearilo, isoestearato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, behenato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, miristato de oleilo, palmitato de oleilo, estearato de oleilo, isoestearato de oleilo, oleato de oleilo, behenato de oleilo, miristato de behenilo, palmitato de behenilo, estearato de behenilo, isoestearato de behenilo, oleato de behenilo, behenato de behenilo, erucato de behenilo, miristato de erucilo, palmitato de erucilo, estearato de erucilo, isoestearato de erucilo, oleato de erucilo, behenato de erucilo y erucato de erucilo. También son adecuados los ésteres de ácidos grasos C_6 - C_{22} lineales con alcoholes ramificados, en particular 2-etilhexanol, ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos C_{18} - C_{38} con alcoholes grasos C_6 - C_{22} lineales o ramificados, en particular malato de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihídricos (tales como, por ejemplo, propilenglicol, dimerdiol o dimertriol) y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos basados en ácidos grasos C_6 - C_{10} , mezclas de mono-/di-/triglicéridos líquidos a base de ácidos grasos C_6 - C_{18} , ésteres de alcoholes grasos C_6 - C_{22} y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos C_2 - C_{12} con alcoholes lineales o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono o polioles que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos C_6 - C_{22} lineales y ramificados tales como, por ejemplo, carbonato de dicaprililo (Cetiol® CC), carbonatos de Guerbet, basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, con preferencia de 8 a 10 átomos de carbono, ésteres de ácido benzoico con alcoholes C_6 - C_{22} lineales y/o ramificados (por ejemplo Finsolv® TN), dialquiléteres lineales o ramificados, simétricos o asimétricos que tienen de 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo tal como, por ejemplo, dicaprililéter (Cetiol® OE), productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxilados con polioles, aceites de silicona (ciclometiconas, calidades meticona de silicona, etc) y/o hidrocarburos alifáticos o nafténicos tales como, por ejemplo, escualano, escualeno o dialquilociclohexanos.

Emulsionantes

También se pueden añadir otros tensioactivos a los preparados como emulsionantes, incluyendo, por ejemplo:

- productos de la adición de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o 0 a 5 moles de óxido de propileno sobre alcoholes grasos C_{8-22} lineales, sobre ácidos grasos C_{12-22} y sobre alquilfenoles que contienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo;
- monoésteres y diésteres de ácidos grasos $C_{12/18}$ de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno sobre glicerol;
- mono- y diésteres de glicerol y mono- y diésteres de sorbitán de ácidos grasos saturados e insaturados que contienen de 6 a 22 átomos de carbono y productos de adición de óxido de etileno de los mismos;
- productos de adición de 15 a 60 moles de óxido de etileno sobre aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;
- ésteres de polioles y, en particular, ésteres de poliglicerol tales como, por ejemplo, poliricinoleato de poliglicerol, poli-12-hidroxiestearato de poliglicerol o dimerato isoestearato de poliglicerol. También son adecuadas las mezclas de compuestos de varias de estas clases;
- producto de adición de 2 a 15 moles de óxido de etileno sobre aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;
- ésteres parciales basados en ácidos grasos $C_{6/22}$ insaturados o saturados, lineales o ramificados, ácido ricinoleico y ácido 12-hidroxiesteárico y glicerol, poliglicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, alcoholes de azúcares (por ejemplo, sorbitol), alquilglucósidos (por ejemplo, metilglucósido, butilglucósido, laurilglucósido) y poliglucósidos (por ejemplo, celulosa);
- fosfatos de mono-, di- y trialquilo y fosfatos de mono-, di- y/o tri-PEG-alquilo y sus sales;
- alcoholes de cera de lana;
- copolímeros de polisiloxano/polialquilpoliéter y los correspondientes derivados;
- ésteres mixtos de pentaeritritol, ácidos grasos, ácido cítrico y alcohol graso y/o ésteres mixtos de ácidos grasos C_{6-22} , metilglucosa y polioles, preferentemente glicerol o poliglicerol;

- polialquilenglicoles y
- carbonato de glicerol.

Los productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno sobre alcoholes grasos, ácidos grasos, alquifenoles, mono- y diésteres de glicerol y mono- y diésteres de sorbitán de ácidos grasos o sobre aceite de ricino son productos conocidos comercialmente disponibles. Los mismos son mezclas de homólogos cuyo grado medio de alcoxilación corresponden a la relación entre las cantidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno y sustrato con el cual se efectúa la reacción de adición. Los monoésteres y diésteres de ácidos grasos $C_{12/18}$ de productos de adición de óxido de etileno son de glicerol son conocidos como mejoradores de la capa de lípidos para formulaciones cosméticas. A continuación se describen con mayor detalle los emulsionantes preferidos:

• Glicerilos parciales

Ejemplos típicos de glicéridos parciales adecuados son monoglicérido de ácido hidroxiesteárico, diglicérido de ácido hidroxiesteárico, monoglicérido de ácido isoesteárico, diglicérido de ácido isoesteárico, monoglicérido de ácido oleico, diglicérido de ácido oleico, monoglicérido de ácido ricinoleico, diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicérido de ácido linoleico, diglicérido de ácido linoleico, monoglicérido de ácido linolénico, diglicérido de ácido linolénico, monoglicérido de ácido erúxico, diglicérido de ácido erúxico, monoglicérido de ácido tartárico, diglicérido de ácido tartárico, monoglicérido de ácido cítrico, diglicérido de ácido cítrico, monoglicérido de ácido málico, diglicérido de ácido málico y mezclas técnicas de los mismos que pueden contener todavía pequeñas cantidades de triglicérido proveniente del procedimiento de producción. También son adecuados los productos de adición de 1 a 30 y con preferencia 5 a 10 moles de óxido de etileno sobre los glicéridos parciales mencionados.

• Esteres de sorbitán

Esteres de sorbitán adecuados son monoisoestearato de sorbitán, sesquisoestearato de sorbitán, diisoestearato de sorbitán, triisoestearato 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, sesquirinoleato de sorbitán, diricinoleato de sorbitán, triricinoleato de sorbitán, monohidroxiestearato de sorbitán, sesquihidroxiestearato de sorbitán, dihidroxiestearato de sorbitán, trihidroxiestearato 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 y mezclas técnicas de los anteriores. También son adecuados los productos de adición de 1 a 30 y preferentemente 5 a 10 moles de óxido de etileno sobre los ésteres de sorbitán mencionados.

• Esteres de poliglicerol

Ejemplos típicos de ésteres de poliglicerol adecuados son poligliceril-2-dipolihiidroxiestearato (Dehymuls® PGPH), poligliceril-3-diisoestearato (Lameform® TGI), poligliceril-4-isoestearato (Isolan® GI 34), poligliceril-3-oleato, diisoestearoil poligliceril-3-diisoestearato (Isolan® PDI), poligliceril-3-metilglucosa diestearato (Tego Care® 450), poligliceril-3 cera de abejas (Cera Bellina®), poligliceril-4-caprato (poliglicerol caprato T2010/90), poligliceril-3-cetiléter (Chimexane® NL), poligliceril-3-diestearato (Cremophor® GS 32) y poligliceril poliricinoleato (Admul® WOL 1403), poligliceril dimerato isoestearato y mezclas de los anteriores. Ejemplos de otros poliolésteres adecuados son los mono-, di- y triésteres de trimetilolpropano o pentaeritritol con ácido láurico, ácido graso de coco, ácido graso de sebo, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido behénico y similares, opcionalmente reaccionados con 1 a 30 moles de óxido de etileno.

Emulsionantes aniónicos típicos son los ácidos grasos alifáticos C_{12-22} tal como ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico, por ejemplo, y ácidos dicarboxílicos C_{12-22} tal como ácido acelaico o ácido sebácico, por ejemplo.

Otros emulsionantes adecuados son los tensioactivos zwiteriónicos. Los tensioactivos zwiteriónicos son compuestos de superficie activa que contienen al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo carboxilato y un grupo sulfonato en la molécula. Tensioactivos zwiteriónicos particularmente adecuados son las denominadas betaínas tales como glicinato de N-alkil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoalquilo dimetilamonio, glicinato de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoacilaminopropil dimetilamonio y 2-alkil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolininas que contienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y glicinato de cocoacilaminoetil hidroxietil carboximetilo. Es particularmente preferido el derivado de amida de ácido graso conocido con el nombre CTFA de ocamidopropil betaína. Los tensioactivos anfóliticos son también emulsionantes adecuados. Los tensioactivos anfóliticos son compuestos de superficie activa que, además de un grupo alquilo o acilo $C_{8/18}$, contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo $-COOH-$ o SO_3H- en la molécula y que son capaces de formar sales internas. Ejemplos de tensioactivos anfóliticos adecuados son N-alkilglicina, ácidos N-acilpropiónicos, ácidos N-alkilaminobutíricos, ácidos N-alkiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alkilamidopropilglicinas, N-alkilaurinas, N-alkilsarcosinas, ácidos 2-alkilaminopropiónicos y ácidos alkilaminoacéticos que contienen alrededor de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Tensioactivos anfóliticos particularmente preferidos son N-cocoalkilaminopropionato, cocoacilaminoetil aminopropionato y

acil(C_{12/18})sarcosina.

Agentes superengrasantes

Los agentes superengrasantes se pueden seleccionar entre sustancias tales como, por ejemplo, lanolina y lecitina y también derivados de lanolina y lecitina polietoxilados o acilados, poliolésteres de ácidos grasos, monoglicéridos y alcanolamidas de ácidos grasos, sirviendo también las alcanolamidas de ácidos grasos como estabilizantes de la espuma.

Factores de consistencia

Los factores de consistencia principalmente utilizados son alcoholes grasos o hidroxialcoholes grasos que contienen de 12 a 22 átomos de carbono, con preferencia de 16 a 18 átomos de carbono, y también glicéridos parciales, ácidos grasos o hidroxiácidos grasos. Con preferencia se utiliza una combinación de sustancias con alquiloligoglucósidos y/o N-metilglucamidas de ácidos grasos de la misma longitud de cadena y/o poli-12-hidroxiestearatos de poliglicerol.

Agentes espesantes

Los espesantes adecuados son espesantes poliméricos tales como los tipos Aerosil® (sílices hidrófilas), polisacáridos, más especialmente goma de xantano, guar-guar, agar-agar, alginatos y tilosas, carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, y también monoésteres y diésteres de polietilenglicol y ácidos grasos de peso molecular relativamente alto, poliacrilatos (por ejemplo Carbopols® [Goodrich] o Synthalens® [Sigma]), poliacrilamidas, alcohol polivinílico y polivinipirrolidona, tensioactivos tales como, por ejemplo, glicéridos de ácidos grasos etoxilados, ésteres de ácidos grasos con polioles, por ejemplo pentaeritritol o trimetilolpropano, etoxilatos de alcoholes grasos de rango estrecho y electrolitos tales como cloruro sódico y cloruro amónico.

Polímeros

Los polímeros catiónicos adecuados son, por ejemplo, derivados catiónicos de celulosa tal como, por ejemplo, la hidroxietilcelulosa cuaternizada suministrada por Amerchol con el nombre Polymer JR 400®, almidón catiónico, copolímeros de sales de dialilamonio y acrilamidas, polímeros cuaternizados de vinilpirrolidona/vinilimidazol tal como, por ejemplo, Luviquat® (BASF), productos de condensación de poliglicoles y aminas, polipéptidos cuaternizados de colágeno tal como, por ejemplo, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat® L, Grünau), polipéptidos cuaternizados de trigo, polietilenimina, polímeros catiónicos de silicona tales como, por ejemplo, amodimeticona, copolímeros de ácido adípico y dimetilaminohidroxipropil dietilentriamina (Cartaretine®, Sandoz), copolímeros de ácido acrílico con cloruro de dimetildialilamonio (Merquat® 550, Chemviron), poliaminopoliamidas y sus polímeros reticulados solubles en agua, derivados catiónicos de quitina tal como, por ejemplo, quitosano cuaternizado, opcionalmente en distribución microcristalina, productos de condensación de dihaloalquilos, por ejemplo dibromobutano, con bis-dialquilaminas, por ejemplo bis-dimetilamino-1,3-propano, goma guar catiónica tal como, por ejemplo, Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 de Celanese, polímeros de sales amónicas cuaternizadas tales como, por ejemplo, Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 de Miranol y diversos tipos de policuaternio (por ejemplo 6, 7, 32 o 37) que pueden encontrarse en el mercado con los nombres comerciales Rheocare® CC o Ultragel® 300.

Polímeros aniónicos, zwiteriónicos, anfóteros y no iónicos adecuados son, por ejemplo, copolímeros de acetato de vinilo/ácido cruténico, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo/maleato de butilo/acrilato de isobornilo, copolímeros de metilviniléter/anhídrido maleico y sus ésteres, ácidos poliacrílicos no reticulados y poliol-reticulados, copolímeros de cloruro de acrilamidopropil trimetilamonio/acrilato, copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metilo/metacrilato de terc-butilaminoetilo/metacrilato de 2-hidroxipropilo, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo, terpolímeros de vinilpirrolidona/metacrilato de dimetilaminoetilo/vinilcaprolactama y éteres de celulosa y siliconas que opcionalmente se han obtenidos por derivación.

45 Ceras que aportan un efecto perlado

Las ceras que aportan un efecto perlado adecuadas son, por ejemplo, ésteres de alquilenglicol, especialmente diestearato de etilenglicol, alcanolamida de ácidos grasos, especialmente dietanolamida de ácido cocograso; glicéridos parciales, especialmente monoglicérido de ácido esteárico, ésteres de ácidos carboxílicos polibásicos, opcionalmente hidrox-sustituidos con alcoholes grasos que contienen de 6 a 22 átomos de carbono, especialmente ésteres de cadena larga de ácido tartárico; compuestos grasos tales como, por ejemplo, alcoholes grasos, cetonas grasas, aldehídos grasos, éteres grasos y carbonatos grasos que contienen en total al menos 24 átomos de carbono, especialmente laurona y diesteariléter; ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico o ácido behénico, productos de apertura de anillo de epóxidos olefínicos que contienen de 12 a 22 átomos de carbono con alcoholes grasos que contienen de 12 a 22 átomos de carbono y/o polioles que contienen de 2 a 15 átomos de carbono y de 2 a 10 grupos hidroxilo y mezclas de los anteriores.

Siliconas

- 5 Compuestos de silicona adecuados son, por ejemplo, dimetilpolisiloxanos, metilfenilpolisiloxanos, siliconas cíclicas y compuestos de silicona modificados con amino, ácido graso, alcohol, poliéter, epoxi, flúor, glicósido y/o alquilo, los cuales pueden ser líquidos o similares a una resina a temperatura ambiente. Otros compuestos de silicona adecuados son simeticonas que son mezclas de dimeticonas con una longitud de cadena media de 200 a 300 unidades de dimetilsiloxano y silicatos hidrogenados. Una revisión detallada de siliconas volátiles adecuadas puede encontrarse en Todd et al. en Cosm. Toil. 91, 27 (1976).

Ceras

- 10 Además de los aceite naturales utilizados, también pueden estar presentes ceras en los preparados, más especialmente ceras naturales tales como, por ejemplo, cera de candelilla, cera de carnauba, cera de Japón, cera de esparto, cera de alcornoque, cera de guaruma, cera de aceite de arroz, cera de caña de azúcar, cera de ouricury, cera de montana, cera de abejas, cera de goma de laca, esperma de ballena, lanolina (cera de lana), cera uropigial, ceresina, ozoquerita (cera de tierra), vaselina, ceras y microceras de parafinas; ceras modificadas químicamente (ceras duras) tales como, por ejemplo, ceras de éster de montana, ceras de sasol, ceras de jojoba hidrogenadas y ceras sintéticas tales como, por ejemplo, ceras de polialquileño y ceras de polietilenglicol.

15 Estabilizantes

Como estabilizantes se pueden emplear sales metálicas de ácidos grasos tales como, por ejemplo, estearato o ricinoleato de magnesio, aluminio y/o zinc.

Factores de protección solar primaria

- 20 Los factores de protección solar primaria en el contexto de la invención son, por ejemplo, sustancias orgánicas (filtros de luz) que son líquidas o cristalinas a temperatura ambiente y que son capaces de absorber la radiación ultravioleta y de librar la energía absorbida en forma de radiación de longitud de onda más larga, por ejemplo, calor. Los filtros UV-B pueden ser solubles en aceite o solubles en agua. Las siguientes son ejemplos de sustancias solubles en aceite:

- 3-bencilideno canfor o 3-bencilideno norcanfor y sus derivados, por ejemplo, 3-(4-metilbencilideno)-canfor;
- 25 • derivados de ácido 4-aminobenzoico, con preferencia éster de 2-etilhexilo de ácido 4-(dimetilamino)benzoico, éster de 2-octilo de ácido 4-(dimetilamino)-benzoico y éster de amilo de ácido 4-(dimetilamino)benzoico;
- ésteres de ácido cinámico, con preferencia éster de 2-etilhexilo de ácido 4-metoxicinámico, éster de propilo de ácido 4-metoxicinámico, éster de isoamilo de ácido 4-metoxicinámico, éster de 2-etilhexilo de ácido 2-ciano-3,3-fenilcinámico (Octocrylene);
- 30 • ésteres de ácido salicílico, con preferencia éster de 2-etilhexilo de ácido salicílico, éster de 4-isopropilbencilo de ácido salicílico, éster de homomentilo de ácido salicílico;
- derivados de benzofenona, con preferencia 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona;
- ésteres de ácido benzalmalónico, con preferencia éster de di-2-etilhexilo de ácido 4-metoxibenzalmalónico;
- 35 • derivados de triazina tales como, por ejemplo, 2,4,6-trianilinio-(p-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)-1,3,5-triazina y Octyl Triazone o Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB);
- propano-1,3-dionas tal como, por ejemplo, 1-(4-terc-butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)-propano-1,3-diona;
- derivados de cetotriciclo (5.2.1.0)decano.

Las sustancias solubles en agua adecuadas son:

- 40 • ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio y glucamonio;
- derivados de ácido sulfónico de benzofenonas, con preferencia ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico y sus sales;
- 45 • derivados de ácido sulfónico de 3-bencilideno canfor tales como, por ejemplo, ácido 4-(2-oxo-3-bencilidenmetil)-bencenosulfónico y ácido 2-metil-5-(2-oxo-3-benciliden)-sulfónico y sus sales.

Los filtros UV-A típicos son, en particular, derivados de benzoilmetano tales como, por ejemplo, 1-(4'-terc-butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)-propano-1,3-diona, 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano (Parsol® 1789) o 1-fenil-3-(4'-isopropilfenil)-propano-1,3-diona y los compuestos de enamina (BASF). Como es lógico los filtros UV-A y UV-B se pueden utilizar en forma de mezclas. Las combinaciones particularmente favorables consisten en los derivados de

benzoilmetano, por ejemplo, 4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano (Parsol® 1789) y éster de 2-etilhexilo de ácido 2-ciano-3,3-fenilcinámico (Octocrylene®) en combinación con ésteres de ácido cinámico, con preferencia éster de 2-etilhexilo de ácido 4-metoxicinámico y/o éster de propilo de ácido 4-metoxicinámico y/o éster de isoamilo de ácido 4-metoxicinámico. Combinaciones tales como estas se combinan convenientemente con filtros solubles en agua tales como, por ejemplo, ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio y glucamonio.

Factores de protección solar secundaria

Además de los grupos de factores de protección solar primaria mencionados anteriormente, también se pueden emplear factores de protección solar secundaria del tipo antioxidante. Los factores de protección solar secundaria del tipo antioxidante interrumpen la cadena de reacción fotoquímica que se inicia cuando los rayos UV penetran en la piel. Ejemplos típicos son aminoácidos (por ejemplo, glicina, histidina, tirosina, triptofano) y sus derivados, imidazoles (por ejemplo, ácido urocánico) y sus derivados, péptidos tales como D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y sus derivados (por ejemplo, anserina), carotinoides, carotenos (por ejemplo, alfa-caroteno, beta-caroteno, licopeno) y sus derivados, ácido clorogénico y sus derivados, ácido clorogénico y sus derivados, ácido lipónico y sus derivados (por ejemplo, ácido dihidrolipónico), aurotioglucosa, propiltiouracilo y otros tioles (por ejemplo, tioredoxina, glutatión, cisteína, cistina, cistamina y sus ésteres de glicosilo, N-acetilo, metilo, etilo, propilo, amilo, butilo y laurilo, palmitoilo, oleilo, alfa-linoleilo, colesterilo y glicerilo) y sus sales, dilauriltiodipropionato, diesteariltiodipropionato, ácido tiodipropiónico y sus derivados (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales) y compuestos de sulfoximina (por ejemplo, butionina sulfoximas, homocisteína sulfoximina, butionina sulfonas, penta-, hexa- y heptationa sulfoximina) en dosis compatibles muy pequeñas, así como quelantes (metales) (por ejemplo, ácidos alfa-hidroxiácidos, ácido palmítico, ácido fítico, lactoferrina), alfa-hidroxiácidos (por ejemplo, ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico), ácido húmico, ácido biliar, extractos biliares, bilirrubina, biliverdina, EDTA, EGTA y sus derivados, ácidos grasos insaturados y sus derivados (por ejemplo, ácido linoleico, ácido oleico), ácido fólico y sus derivados, ubiquinona y ubiquinol y sus derivados, vitamina C y sus derivados (por ejemplo, palmitato de ascorbilo, fosfato de ascorbilo Mg, acetato de ascorbilo), tocoferoles y sus derivados (por ejemplo, acetato de vitamina E), vitamina A y derivados (palmitato de vitamina A) y benzoato de coniferilo de resina de benzoina, ácido rutínico y sus derivados, glicosil rutina, ácido verúlico, furfurilidenglucitol, carnosina, butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol, ácido de resina nordihidroguayaca, ácido norhidroguayaretico, trihidroxibutirofenona, ácido úrico y sus derivados, manosa y sus derivados, superóxido dismutasa, dióxido de titanio (por ejemplo, dispersiones en etanol), zinc y sus derivados (por ejemplo, ZnO, ZnSO₄), selenio y sus derivados (por ejemplo, metionina de selenio), estilbenos y sus derivados (por ejemplo, óxido de estilbeno, óxido de trans-estilbeno) y derivados de estas sustancias tales como sales, ésteres, éteres, azúcares, nucleótidos, nucleósidos, péptidos y lípidos.

Agentes biogénicos

En el contexto de la invención, los ácidos biogénicos son, por ejemplo, tocoferol, acetato de tocoferol, palmitato de tocoferol, ácido ascórbico, ácido (deoxi)ribonucleico y productos de fragmentación del mismo, beta-glucanos, retinol, bisabolol, alantoína, fitantriol, pantenol, ácidos AHA, aminoácidos, ceramidas, pseudoceramidas, aceites esenciales, extractos de plantas, por ejemplo extracto de pruno, extracto de nuez bamba y complejos vitamínicos.

Agentes antimicrobianos

Agentes antimicrobianos adecuados son en principio todas las sustancias eficaces contra bacterias Gram-positivas tales 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 (triclosano), 4-cloro-3,5-dimetilfenol, 2,2'-metilenbis(6-bromo-4-clorofenol), 3-metil-4-(1-metiletil)fenol, 2-bencil-4-clorofenol, 3-(4-clorofenoxi)-1,2-propanodiol, butilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, clorhexidina, 3,4,4'-triclorocarbanilida (TTC), fragancias antibacterianas, timol, aceite de timo, eugenol, esencia de clavo, mentol, esencia de menta, farnesol, fenoxietanol, monocaprato de glicerol, monocaprilato de glicerol, monolaurato de glicerol (GML), monocaprato de diglicerol (DMC), N-alkilamidas de ácido salicílico tales como, por ejemplo, n-octilsalicilamida o n-decilsalicilamida.

Inhibidores de enzimas

Inhibidores de enzimas adecuados son, por ejemplo, inhibidores de esterasa. Estos son preferentemente citratos de trialkilo tales como citrato de trimetilo, citrato de tripropilo, citrato de triisopropilo, citrato de tributilo y, en particular, citrato de trietilo (Hydagen CAT). Las sustancias inhiben la actividad de enzimas, reduciendo con ello la formación de olor. Otras sustancias que son inhibidores de esterasa adecuadas son sulfatos o fosfatos de esteroles tales como, por ejemplo, sulfato o fosfato de lanosterol, colesterol, campesterol, estigmasterol y citosterol, ácidos dicarboxílicos y ésteres de los mismos tales como, por ejemplo, ácido glutárico, glutarato de monoetilo, glutarato de dietilo, ácido adípico, adipato de monoetilo, adipato de dietilo, ácido malónico y malonato de dietilo, ácidos hidroxycarboxílicos y sus ésteres tales como, por ejemplo, ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico o tartrato de dietilo, y glicinato de zinc.

Formadores de película

Formadores de película convencionales son, por ejemplo, quitosano, quitosano microcristalino, quitosano cuaternizado, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo, polímeros de la serie de ácido acrílico, derivados cuaternarios de celulosa, colágeno, ácido hialurónico y sus sales, y compuestos similares.

Agentes anticaspa

- 5 Agentes anticaspa adecuados son Pirocton Olamin (sal de monoetanolamina de 1-hidroxi-4-metil-6-(2,4,4-trimetilpentil)-2-(1H)-piridinona, Baypival® (Climbazole), Ketoconazol® (4-acetil-1-{4-[2-(2,4-diclorofenil) r-2-(1-imidazol-1-ilmetil)-1,3-dioxilán-c-4-il-metoxifenil]-piperazina, cetoconazol, elubiol, disulfuro de selenio, azufre coloidal, monooleato de azufre polietilenglicol sorbitán, polietoxilato de azufre ricinol, destilado de brea con azufre, ácido salicílico (o en combinación con hexaclorofeno), ácido undecilénico, sal Na de sulfosuccinato de monoetanolamida, Lamepon® UD (condensado de proteína/ácido undecilénico), piritona de zinc, piritona de aluminio y piritona de magnesio/sulfato de dipiritona magnesio.
- 10

Hidrótropos

- 15 En adición, se pueden emplear hidrótropos, por ejemplo etanol, alcohol isopropílico o polioles, para mejorar el comportamiento de flujo. Los polioles adecuados incluyen de 2 a 15 átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo. Los polioles pueden contener otros grupos funcionales, más especialmente grupos amino, o pueden estar modificados con nitrógeno. Ejemplos típicos son:

- glicerol;
- alquilenglicoles tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol y polietilenglicoles con un peso molecular medio de 100 a 1.000 Daltons;
- 20 • mezclas técnicas de oligoglicerol con un grado de auto-condensación de 1,5 a 10 tales como, por ejemplo, mezclas técnicas de diglicerol con un contenido en diglicerol de 40 a 50% en peso;
- compuestos de metilol tales como, en particular, trimetiloetano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol y dipentaeritritol;
- 25 • alquil(inferior)glucósidos, en particular aquellos que contienen de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, por ejemplo metil- y butil-glucósido;
- alcoholes de azúcares que contienen de 5 a 12 átomos de carbono, por ejemplo sorbitol o manitol;
- azúcares que contienen de 5 a 12 átomos de carbono, por ejemplo glucosa o sucrosa;
- aminoazúcares, por ejemplo glucamina;
- dialcoholaminas tal como dietanolamina o 2-aminopropano-1,3-diol.

30 Conservantes

Conservantes adecuados son, por ejemplo, fenoxietanol, solución de formaldehído, parabenos, pentanodiol o ácido sórbico y las otras clases de compuestos que se indican en el Apéndice 6, Partes A y B de Kosmetikverordnung ("Cosmetics Directive").

Agentes complejantes

- 35 Los agentes complejantes empleados pueden seleccionarse entre EDTA, NTA, ácidos fosfónicos, Triton B, turpinal y fenacetina. Además, pueden estar presentes agentes reductores tales como, por ejemplo, ácido ascórbico, sulfato sódico, tiosulfato sódico y similares. Agentes alcalinizantes adecuados son amoniaco, monoetanolaminas, (L)arginina, AMP, etc.

Esencias de perfume

- 40 Esencias de perfume adecuadas son mezclas de perfumes naturales y sintéticos. Los perfumes naturales incluyen los extractos de flores (lila, lavanda, rosa, jazmín, neroli, ylang-ylang), tallos y hojas (geranio, patchouli, petitgrain), frutas (anís, cilantro, comino, enebro), piel de frutas (bergamota, limón, naranja), raíces (nuez moscada, angélica, apio, cardamomo, costus, iris, cálamo), maderas (madera de pino, sándalo, madera de guayaco, cedro, palo de rosa), hierbas y gramíneas (estragón, hierba de limón, salvia, tomillo), agujas y ramas (abeto, pino, pino enano),
- 45 resinas y bálsamos (galvano, elemí, benzoína, mirra, olíbano, opopónax). También se pueden emplear materias primas animales, por ejemplo, algalia y castor. Compuestos de perfumes sintéticos típicos son productos del tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo. Ejemplos de compuestos de perfume del tipo éster son acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, ciclohexilacetato de p-terc-butilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formato de bencilo, fenilglicinato de etilmetilo,
- 50 propionato de alilciclohexilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. Los éteres incluyen, por ejemplo,

benciletiléter mientras que los aldehídos incluyen, por ejemplo, los alcanales linales que contienen de 8 a 18 átomos de carbono, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, aldehído ciclamen, hidroxicitronelal, lilial y bourgeonal. Ejemplos de cetonas adecuadas son las iononas, K-isometilionona y metilcelilcetona. Los alcoholes adecuados son anitol, citronelol, eugenol, isoeugenol, geraneol, linalool, alcohol feniletílico y terpineol. Los hidrocarburos incluyen principalmente los terpenos y bálsamos. Sin embargo, es preferible emplear mezclas de diferentes compuestos de perfume que, de manera conjunta, producen un perfume agradable. Otras esencias de perfume adecuadas son los aceites esenciales de volatilidad relativamente baja que se utilizan fundamentalmente como componentes de aroma. Ejemplos son aceite de salvia, aceite de camomila, aceite de clavo, aceite de melisa, aceite de menta, aceite de hoja de canela, aceite de tila, bayas de enebro, aceite de vetiver, aceite de árbol de incienso, aceite de galvano, aceite de ladano y aceite de lavendina. Preferentemente se utilizan los siguientes bien en forma individual o bien en forma de mezclas: aceite de bergamota, dihidromircenol, lilial, liral, citronelol, alcohol feniletílico, hexilcinamalaldehído, geraneol, bencilacetona, aldehído ciclamen, linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, indol, hediona, sandelice, aceite de limón, aceite de mandarina, aceite de naranja, glicolato de alilamilo, ciclovertal, aceite de lavandin, aceite de amaro, damascona, aceite de geranio bourbon, salicilato de ciclohexilo, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, evernil, iraldein gamma, ácido fenilacético, acetato de geranilo, acetato de bencilo, óxido de rosa, romillat, irotil y floramat.

Colorantes

Colorantes adecuados son cualquiera de las sustancias apropiadas y aprobadas para fines cosméticos tal como se indican, por ejemplo, en la publicación "Kosmetische Färbemittel" of the Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, páginas 81 a 106. Ejemplos incluyen rojo de cochinilla A (C.I. 16255), azul patente V (C.I. 42051), indigotina (C.I. 73015), clorofilina (C.I. 75810), amarillo de quinolina (C.I. 47005), dióxido de titanio (C.I. 77891), azul de indantreno RS (C.I. 69800) y laca rubia (C.I. 58000). También puede estar presente luminol como un colorante luminiscente. Estos colorantes se emplean normalmente en concentraciones de 0,001 a 0,1% en peso, basado en la mezcla en su conjunto.

El contenido total en porcentaje de auxiliares y aditivos puede ser de 1 a 50% en peso y con preferencia es de 5 a 40% en peso, basado en la composición particular. Las composiciones se pueden producir mediante procedimientos convencionales en caliente o en frío.

EJEMPLOS

Ejemplo de preparación M1

En un reactor agitado se introdujeron 151 g (1,05 moles) de ácido caprílico, 298 g (1,05 moles) de ácido esteárico, 219 g (1,5 moles) de ácido adípico y 0,3 g de ácido hipofosfórico y se calentó a 70° C bajo una presión reducida de 20 mbar. Se añadieron entonces gota a gota, en porciones, 447 g (3 moles) de trietanolamina y al mismo tiempo se incrementó la temperatura a 120° C. Después de la adición, la mezcla de reacción se calentó a 160° C, se redujo la presión a 3 mbar y la mezcla se agitó bajo estas condiciones durante 2,5 horas hasta que el índice de acidez había descendido a un valor por debajo de 5 mg KOH/g. La mezcla se enfrió entonces a 60° C, se rompió el vacío con introducción de nitrógeno y se añadieron 0,6 g de peróxido de hidrógeno en forma de una solución acuosa al 30% en peso. Para la etapa de cuaternización, el éster resultante se disolvió en 376 g de alcohol isopropílico y a la solución resultante se añadieron, durante un periodo de 1 hora, 357 g (2,83 moles) de sulfato de dimetilo a una velocidad tal que la temperatura no subiera por encima de 65° C. Después de la adición, la mezcla se agitó durante otras 2,5 horas, comprobándose regularmente, mediante muestreo, el contenido total en nitrógeno. La reacción se terminó cuando se alcanzó un contenido total constante en nitrógeno. Se obtuvo un producto con un contenido en sólidos de 80% en peso.

Ejemplo comparativo C1

En un reactor agitado se introdujeron 567 g (2,1 moles) de ácido graso de aceite de palma parcialmente hidrogenado, 219 g (1,5 moles) de ácido adípico y 0,3 g de ácido hipofosfórico y se calentó a 70° C bajo una presión reducida de 20 mbar. Se añadieron entonces gota a gota, en porciones, 447 g (3 moles) de trietanolamina y al mismo tiempo se incrementó la temperatura a 120° C. Después de la adición, la mezcla de reacción se calentó a 160° C, se redujo la presión a 3 mbar y la mezcla se agitó bajo estas condiciones durante 2,5 horas hasta que el índice de acidez había descendido a un valor por debajo de 5 mg KOH/g. La mezcla se enfrió entonces a 60° C, se rompió el vacío con introducción de nitrógeno y se añadieron 0,6 g de peróxido de hidrógeno en forma de una solución acuosa al 30% en peso. Para la etapa de cuaternización, el éster resultante se disolvió en 376 g de alcohol isopropílico y a la solución resultante se añadieron, durante un periodo de 1 hora, 357 g (2,83 moles) de sulfato de dimetilo a una velocidad tal que la temperatura no subiera por encima de 65° C. Después de la adición, la mezcla se agitó durante otras 2,5 horas, comprobándose regularmente, mediante muestreo, el contenido total en nitrógeno. La reacción se terminó cuando se alcanzó un contenido total constante en nitrógeno. Se obtuvo un producto con un contenido en sólidos de 80% en peso.

Determinación de la viscosidad

El esterquat polimérico de acuerdo con el ejemplo M1 de la invención y ejemplo comparativo C1 así como un

esterquat no polimérico ("C2" = Dehyquart® AU, Cognis Iberia, Spain) se incorporaron en un preparado ácido para el cuidado del cabello consistente en 6% en peso de tensioactivo, 1% en peso de alcohol cetearílico y 1% en peso de emulsionante no iónico (Eumulgin® B2, Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) (se añadió agua hasta 100% en peso). El valor pH de las formulaciones se ajustó a 3,5 al tiempo que la formación de la emulsión se consiguió agitando ligeramente las mezclas a temperatura ambiente. En todos los casos, se prepararon emulsiones homogéneas. La viscosidad de los productos se determinó de acuerdo con el método Brookfield (RVT, 20° C, 10 rpm, Husillo 1). Los resultados se recopilan en la tabla 1. Como puede verse, la estabilidad de las emulsiones empleando el esterquat polimérico de acuerdo con la presente invención fue mucho mejor en comparación con el esterquat polimérico con cadenas laterales simétricas y comparable a los resultados logrados mediante el uso de un tensioactivo catiónico convencional.

Tabla 1

Viscosidades				
Ejemplo	Esterquat	Viscosidad [mPas]		
		después 1 d	después 2 d	después 10 d
1	M1	9,500	9,400	9,000
C1	C1	9,300	8,900	7,000
C2	C2	9,500	9,500	9,100

Propiedades suavizantes y antiestáticas

Para el ensayo de las propiedades suavizantes y antiestáticas, los esterquats poliméricos de acuerdo con la presente invención, los esterquats poliméricos comparativos y el tensioactivo catiónico monomérico se diluyeron con agua para proporcionar soluciones acuosas al 5%. Los ensayos fueron realizados empleando hebras de cabello castaño (Alkinco #6634, longitud 12 cm, peso 1 g). Con el fin de determinar la capacidad de peinado en mojado, las hebras fueron ensayadas antes y después del tratamiento con 100 ml de las soluciones de ensayo durante un periodo de 5 min. A continuación, las hebras fueron lavadas durante un periodo de 1 min con 1 litro de agua a temperatura elevada (alrededor de 38° C). Los resultados se recopilan en la tabla 2; el método de ensayo se describe con detalle en J. Soc. Cosm. Chem. 24, 782 (1973). Las propiedades suavizantes fueron determinadas por un panel de 6 personas entrenadas. Los resultados, también recopilados en la tabla 2, representan los valores medios de tres ciclos de ensayo. Cuantos más bajos sean los números, mejor es la suavidad de las hebras. Como puede verse, los nuevos esterquats poliméricos con cadenas laterales asimétricas exhiben un comportamiento suavizante mejorado y reduce el esfuerzo para peinar en mojado en un grado mayor al conseguido con el uso de los correspondientes esterquats poliméricos que tienen cadenas laterales simétricas.

Tabla 2

Suavización y capacidad de peinado en mojado					
Ejemplo	Esterquat	Suavización	Capacidad de peinado en mojado [mJ]		
			antes del tratamiento	después del tratamiento	diferencia
2	M1	1,7	77,4	22,6	54,8
C3	C1	1,9	69,6	23,4	46,2
C4	C2	2,1	63,5	20,4	43,1

En la siguiente tabla 3 se ofrecen algunos ejemplos de formulaciones.

Tabla 3

Composiciones cosméticas (adición de agua y conservantes hasta 100% en peso)										
Composición (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Texapon® NSO	-	-	-	-	-	-	38,0	38,0	25,0	-

ES 2 386 978 T3

Laureth Sulfato sódico										
Texapon® SB 3 Laureth sulfosuccinato disódico	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-
Plantacare® 818 Glucósidos de coco	-	-	-	-	-	-	7,0	7,0	6,0	-
Plantacare® PS 10 Laureth sulfato sódico y glucósidos de coco	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,0
Dehyton® PK 45 Cocamidopropil betaína	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-
Esterquat polimérico según el ejemplo M1	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Dehyquart L® 80 Metosulfato de dicocoilmetiletoximonio (y) propilenglicol	1,2	1,2	1,2	1,2	0,6	0,6	-	-	-	-
Eumulgin® B2 Ceteareth-20	0,8	0,8	-	0,8	-	1,0	-	-	-	-
Eumulgin® VL 75 Laurilglucósido (y) poligliceril-2-polihidroxiestearato (y) glicerina	-	-	0,8	-	0,8	-	-	-	-	-
Lanette® O Alcohol cetearílico	2,5	2,5	2,5	2,5	3,0	2,5	-	-	-	-
Cutina® GMS Estearato de glicerilo	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	-	-	-	-
Cetiol® HE PEG-7 cocoato de glicerilo	1,0	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-

(continuación)

Composiciones cosméticas (adición de agua y conservantes hasta 100% en peso)										
Composición (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cetiol® PGL Hexildecanol (y) laurato de hexildecilo	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Cetiol® V Oleato de decilo	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Eutanol® G Octildodecanol	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-
Nutrilan® Keratin W Queratina hidrolizada	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-
Lamesoft® LMG Laurato de glicerilo (y) cocoil colágeno hidrolizado potasio	-	-	-	-	-	-	3,0	2,0	4,0	-
Euperlan® PK 3000 AM Diestearato de glicol (y) laureth-4 (y) cocamidopropil betaína	-	-	-	-	-	-	-	3,0	5,0	5,0
Generol® 122 N Esterol de soja	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-	-
Hydagen® CMF Quitosano	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Copherol® 1250 Acetato de cocoferol	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
Arlypon® F Laureth-2	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	1,0	-
Cloruro sódico	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	1,5
(1-4) Cuidado del cabello, (5-6) acondicionador, (7-8) ducha baño, (9) gel de ducha, (10) loción de lavado										

Tabla 4

Composiciones cosméticas (adición de agua y conservantes hasta 100% en peso) - Cont.										
Composición (INCI)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Texapon® NSO Laureth Sulfato sódico	20,0	20,0	12,4	-	25,0	11,0	-	-	-	-
Texapon® K 14 S Myreth sulfato sódico	-	-	-	-	-	-	-	-	11,0	23,0
Texapon® SB 3 Laureth sulfosuccinato disódico	-	-	-	-	-	7,0	-	-	-	-
Plantacare® 818 Glucósidos de coco	5,0	5,0	4,0	-	-	-	-	-	6,0	4,0
Plantacare® 2000 Decilglucósido	-	-	-	-	5,0	4,0	-	-	-	-
Plantacare® PS 10 Laureth sulfato sódico y glucósidos de coco	-	-	-	40,0	-	-	16,0	17,0	-	-
Dehyton® PK 45 Cocamidopropil betaína	20,0	20,0	-	-	8,0	-	-	-	-	7,0
Eumulgin® B1 Ceteareth-12	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Eumulgin® B2 Ceteareth-20	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Lameform® TGI Poligliceril-3-isoestearato	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-
Dehymuls® PGPH Poligliceril-2-dipolihiidroxiestearato	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Monomuls® 90-L Laurato de 12-glicerilo	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0

(continuación)

Composiciones cosméticas (adición de agua y conservantes hasta 100% en peso) - Cont.										
Composición (INCI)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Cetiol® HE PEG-7 cocoato de glicerilo	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
Eutanol® G Octildodecanol	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-
Nutrilan® Keratin W Queratina hidrolizada	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0
Nutrilan® I Colágeno hidrolizado	1,0	-	-	-	-	2,0	-	2,0	-	-
Lamesoft® LMG Laurato de glicerilo (y) cocoil colágeno hidrolizado potasio	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
Lamesoft® 156 Glicérido de sebo hidrogenado (y) cocoil colágeno hidrolizado potasio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0
Gluadin® WK Cocoil proteína de trigo hidrolizada sodio	1,0	1,5	4,0	1,0	3,0	1,0	2,0	2,0	2,0	-
Euperlan® PK 3000 AM Diestearato de glicol (y) laureth-4 (y) cocamidopropil betaína	5,0	3,0	4,0	-	-	-	-	3,0	3,0	-
Arlypon® F Laureth-2	2,6	1,6	-	1,0	1,5	-	-	-	-	-
Esterquat polimérico según el ejemplo M1	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Hydagen® CMF Quitosano	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cloruro sódico	-	-	-	-	-	1,6	2,0	2,2	-	3,0
Glicerina (86 Gew.-%ig)	-	5,0	-	-	-	-	-	1,0	3,0	-
(11-14) ducha baño "Dos-en-Uno", (15-20) Champú										

REIVINDICACIONES

1. Esterquats poliméricos con cadenas laterales asimétricas, obtenibles reaccionando alcanolaminas con una mezcla de

- 5 I. ácidos monocarboxílicos C₆-C₁₀
 II. ácidos monocarboxílicos C₁₂-C₂₂ y
 III. ácidos dicarboxílicos,

y cuaternizando los ésteres resultantes con agentes de alquilación, opcionalmente después de alcoxilación.

10 2. Procedimiento para preparar esterquats poliméricos con cadenas laterales asimétricas, que comprende las siguientes etapas:

(a) esterificación de una mezcla de ácidos carboxílicos, que comprende (i) ácidos monocarboxílicos C₆-C₁₀, (ii) ácidos monocarboxílicos C₁₂-C₂₂ y (iii) ácidos dicarboxílicos con alcanolaminas con el fin de formar una mezcla de ésteres de mono-, di- y trialcanolamina de dichos ácidos carboxílicos, y a continuación

15 (b) cuaternización de dicha mezcla de ésteres con agentes de alquilación, opcionalmente después de que ha tenido lugar la alcoxilación.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se usan dichas alcanolaminas que tienen la fórmula general (I),



20 en donde R¹ representa un radical hidroxietilo, y R² y R³ independientemente uno de otro representan hidrógeno, metilo o un radical hidroxietilo.

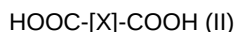
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza trietanolamina.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque se emplean mezclas de

(i) ácidos monocarboxílicos seleccionados del grupo consistente en ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caprílico y sus mezclas,

25 (ii) ácidos monocarboxílicos seleccionados del grupo consistente en ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido behénico y ácido erúrico y sus mezclas, y

(iii) ácidos dicarboxílicos de acuerdo con la fórmula general (II),



en donde [X] representa un grupo alqu(en)ileno hidroxil-sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se emplea ácido adípico.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque se emplean mezclas de ácidos carboxílicos consistentes en ácido caprílico, ácido esteárico y ácido adípico.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque se emplean mezclas de ácidos monocarboxílicos de los grupos (i) y (ii) en relaciones molares de 30:70 a 70:30.

35 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado porque se emplean ácidos monocarboxílicos (i+ii) y ácidos dicarboxílicos (iii) en relaciones molares de 1:10 a 10:1.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado porque se emplean agentes de alquilación seleccionados del grupo consistente en haluros de alquilo, haluros de arilo o sulfatos de dialquilo.

40 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se emplean cloruro de metilo, cloruro de bencilo o sulfato de dimetilo.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, caracterizado porque se emplean de 95 a 105 moles% del agente de alquilación calculado en base a la cantidad molar de nitrógeno en la mezcla de ésteres.

13. Uso de esterquats poliméricos según la reivindicación 1 para preparar composiciones cosméticas.

14. Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque dicha composición cosmética es una composición para el cuidado de la piel.

5 15. Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque dicha composición cosmética es una composición para el cuidado del cabello.

16. Uso según las reivindicaciones 13 y 15, caracterizado porque dicha composición para el cuidado del cabello es un champú o un acondicionador.