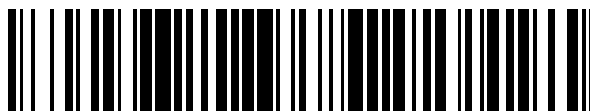


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 115**

51 Int. Cl.:

A61K 8/85	(2006.01)	A61Q 17/04	(2006.01)
A61K 8/81	(2006.01)		
A61Q 1/02	(2006.01)		
A61Q 1/04	(2006.01)		
A61Q 1/06	(2006.01)		
A61Q 1/10	(2006.01)		
A61Q 15/00	(2006.01)		
A61Q 19/00	(2006.01)		
A61Q 1/14	(2006.01)		
A61Q 5/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2006 E 06820604 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 1962790**

54 Título: **Agentes estructurantes para fases oleosas**

30 Prioridad:

24.12.2005 GB 0526455

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.03.2013

73 Titular/es:

**CRODA INTERNATIONAL PLC (100.0%)
COWICK HALL SNAITH
GOOLE NORTH HUMBERSIDE DN14 9AA, GB**

72 Inventor/es:

**BEVINAKATTI, HANAMANTHSA, SHANKARSA;
WAITE, ALAN, GEOFFREY y
WELLS, THOMAS, PHILLIP**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 398 115 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

Agentes estructurantes para fases oleosas

5 La presente invención se refiere a agentes estructurantes para fases oleosas, en particular a agentes estructurantes oleosos que son productos de reacción de polioles de reacción de oligoésteres, ácidos dicarboxílicos C_4 a C_{10} y ácidos grasos monocarboxílicos de cadena larga, a fases oleosas que incluyen los mismos y al uso de dichas fases oleosas estructuradas en particular en productos de higiene personal tales como cosméticos.

10 Los aceites poseen características cosméticas altamente deseadas, tales como características limpiadoras, de eliminación de maquillaje y emolientes, pero su forma fluida hace que su uso resulte inconveniente y/o que su aplicación resulte complicada y en ocasiones desagradable. Dichas desventajas se pueden reducir por medio del uso del aceite en forma de una composición estructurada o parcialmente espesada, tal como una crema o gel o en forma de una emulsión, en particular una emulsión de agua en aceite, en la que el espesado únicamente resulta necesario para la fase oleosa continua. El espesado de la fase oleosa también se lleva a cabo para preparar geles cosméticos, en particular geles anhidros que resultan útiles, en particular cuando las sustancias de la composición son sensibles a la humedad y/o al oxígeno.

15 Los materiales que se encuentran disponibles para el estructurado de aceites, espesado o formación de gel incluyen ceras, sílices, tales como sílice pirógena, arcillas modificadas hidrofóticamente tales como bentonitas, sales de metal de ácidos grasos, tales como estearato de hidróxido de magnesio y aluminio, ésteres de ácido hidroxigraso, tales como trihidroxiestearina (aceite de ricino hidrogenado sólido) o derivados de éster de oligosacárido tales como palmitato de dextrina. Mientras que pueden ser agentes estructurantes eficaces, agentes de formación de gel y espesantes, estos materiales presentan desventajas. Por ejemplo, las ceras pueden conferir a los productos finales una sensación indeseable al contacto con la piel y pueden reducir el brillo de los productos, lo que resulta muy desventajoso para las barras de labios y otros productos de higiene personal; las arcillas modificadas hidrofóticamente y los aceites estructurados de estearato de hidróxido de aluminio y magnesio no emulsionan de forma espontánea tras la dilución con agua; y las arcillas modificadas hidrofóticamente presentan elevados requisitos de energía de mezcla, trihidroxiestearina y los polímeros de peso molecular elevado generalmente requieren el uso de elevadas temperaturas de procesamiento, por ejemplo de hasta $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, en la preparación de aceites estructurados, las sílices presentan densidad aparente reducida, y los palmitatos de dextrina son muy caros.

20 La presente invención está basada en el descubrimiento de los inventores de que los productos de éster que se pueden obtener por medio de la reacción de polioles, ácidos dicarboxílicos C_4 a C_{10} y ácidos grasos monocarboxílicos de cadena larga, y en particular productos tales que presenten grupos múltiples de ácidos grasos colgantes, normalmente también con grupos hidroxilo libres, pueden ser agentes estructurantes muy eficaces en los sistemas de fase oleosa.

25 Por consiguiente, la presente invención proporciona un compuesto de agente estructurante, oleoso, de poliéster que se puede obtener por medio de la reacción de un ácido dicarboxílico C_4 a C_{10} , un poliol y un ácido graso monocarboxílico C_{16} a C_{30} , en particular C_{20} a C_{24} .

En particular la invención incluye un compuesto de agente estructurante, oleoso, de poliéster de ácido graso que se puede obtener por medio de reacción de un ácido dicarboxílico C_4 a C_{10} , un poliol, que tiene un media de 1 a 2 grupos hidroxilo primarios y al menos uno, en particular de 1 a 4, grupo(s) hidroxilo secundario(s) y un ácido graso monocarboxílico C_{16} a C_{30} , en particular C_{20} a C_{24} .

40 De manera específica, la invención además incluye un compuesto de agente estructurante, oleoso, de poliéster de ácido graso que se puede obtener por medio de reacción de un ácido dicarboxílico C_4 a C_{10} , un poliol escogido entre glicerol, sorbitol y mezclas y combinaciones de éstos y un ácido graso monocarboxílico C_{16} a C_{30} , en particular C_{20} a C_{24} .

45 Los compuestos de la presente invención están diseñados para su uso como agentes estructurantes oleosos, en particular espesantes y/o agentes de formación de gel y, por consiguiente, la invención incluye un sistema oleoso estructurado que incluye como agente estructurante de fase oleosa un compuesto que es un compuesto de poliéster que se puede obtener por medio de la reacción de un ácido dicarboxílico C_4 a C_{10} , un poliol y un ácido graso monocarboxílico C_{16} a C_{30} , en particular C_{20} a C_{24} .

50 Los compuestos de la invención encuentran uso particular como agentes estructurantes en formulaciones para higiene personal basadas en aceite o que contienen aceite y, por consiguiente, la invención incluye un producto para higiene personal o formulación que incluye un sistema oleoso espesado, que incluye un compuesto de poliéster como agente estructurante, que se puede obtener por medio de la reacción de un ácido dicarboxílico C_4 a C_{10} , un poliol que, de manera deseable, presente una media de 1 a 2 grupos hidroxilo primarios y al menos uno, en particular de 1 a 4, grupo(s) hidroxilo secundario(s) y en particular está seleccionado entre glicerol, sorbitol, sorbitán y mezclas o combinaciones de estos, y un ácido graso monocarboxílico C_{16} a C_{30} , en particular C_{20} a C_{24} .

55 De manera adicional, la invención incluye el uso de compuestos de la invención como agentes estructurantes oleosos, en particular en formulaciones o productos para higiene personal.

Haciendo referencia a los compuestos de la presente invención y usados en la presente invención como "poliésteres" u "oligoésteres", los inventores hacen referencia a engarces éster múltiples en los compuestos - procedentes de la reacción entre el poliol y los ácidos mono- y di-carboxílicos. No necesariamente implica que los compuestos presenten cadenas de poliéster - de poliol y ácido dicarboxílico alternantes, aunque dichas cadenas constituyen una característica deseable de muchos compuestos de la invención y usados en la invención.

La expresión "agente estructurante" se refiere a la provisión de efectos que varían desde aumentar la viscosidad (que confiere viscosidad o espesado) hasta la formación de gel del aceite (creando una estructura tridimensional a nivel molecular que "atrapa" el aceite de fase continua) e incluye la posibilidad de generar fases parecidas al cristal líquido en el aceite, mejorando todos ellos la estabilidad de las fases dispersadas en el aceite.

Normalmente, el poliol usado como material de partida en la preparación de los poliésteres de los grupos de la invención presenta al menos 3 y hasta 8 grupos hidroxilo y, de manera deseable, presenta una media de 1 a 2 grupos hidroxilo primarios y al menos uno, en particular de 1 a 4, grupo(s) hidroxilo secundario(s). Se puede considerar que presentan la fórmula (I): $R^1-(OH)_n$, en la que n es de 3 a 8 y en particular de 3 a 6. De manera deseable, el grupo R^1 es un hidrocarbilo alifático, normalmente saturado, que presenta de 3 a 10 y en particular de 3 a 8, y especialmente de 3 a 6, átomos de carbono y normalmente son lineales aunque puede incluir ramificación. De manera general, el poliol (I) será uno o dos grupos hidroxilo primarios (en los átomos de carbono terminales del poliol) y al menos uno y, de manera común, n-2 grupos hidroxilo secundarios. De manera deseable, el poliol (I) presenta la fórmula (Ia): $HOH_2C-(CHOH)_p-CH_2OH$ en la que p es de 1 a 6, más normalmente de 1 a 4. Los polioles apropiados 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. De manera común, los polioles C_4 a C_6 son las formas reducidas o hidrogenadas de los correspondientes azúcares de tetrosa, pentosa y hexosa. De manera deseable, el poliol es glicerol, y especialmente sorbitol o una mezcla o combinación de estos.

Es posible incluir proporciones relativamente pequeñas de residuos derivados de dioles, por ejemplo, derivados de etilen, dietilen, trietilen o propilenglicoles o isosorbide (procedente de di-anhidridación de sorbitol). La inclusión de dichos residuos de diol puede permitir el ajuste de las propiedades de los polímeros, no obstante, de manera general, la proporción de dichos residuos será baja, normalmente una media de no más del 20 % en moles, de manera más normal no más de 15 % en moles y de manera deseable no más del 10 % en moles, por ejemplo del 1 al 10 % en moles, y en particular del 1 al 5 % en moles de los residuos de poliol en los compuestos.

De manera especial, cuando el poliol presenta 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 cuando el poliol presenta la fórmula (Ia) adoptando p un valor de 3 ó 4, puede resultar susceptible de reaccionar por medio de una reacción de esterificación intramolecular (anhidridación) para formar éteres cíclicos.

El ácido dicarboxílico usado como material de partida en la preparación de los poliésteres de la invención presenta de 4 a 10 átomos de carbono y, normalmente, serán compuestos alifáticos. Normalmente, el ácido dicarboxílico presenta la fórmula (II): $HOOC-R^2-COOH$, en la que R^2 es un grupo hidrocarbilo C_2 a C_8 que puede ser saturado o no saturado, lineal o ramificado y puede ser aromático, por ejemplo, un anillo fenilo (dando de este modo un ácido dicarboxílico ftálico, tereftálico o iso-ftálico) o y de manera deseable alifático, normalmente un grupo alqueno o alqueniño, y puede ser cíclico aunque de manera deseable es de cadena abierta. Comúnmente, R^2 es un grupo: $-(CH_2)_m-$, en la que m es de 2 a 8. Debido a que se pueden usar mezclas de diferentes ácidos dicarboxílicos (o derivados reactivos) para preparar los materiales usados en la práctica, puede parecer que m no es un número entero, porque será una media. Derivados reactivos apropiados de ácidos dicarboxílicos incluyen ésteres de alquilo inferiores (normalmente diésteres), por ejemplo C_1 a C_4 y en particular metilo y anhídridos, en particular anhídridos cíclicos tales como anhídridos succínico, maleico y ftálico.

El ácido monocarboxílico usado como material de partida en la preparación de los poliésteres de la invención es hidrocarbilo C_{16} a C_{30} , en particular C_{18} a C_{30} y, de manera deseable, C_{20} a C_{24} , en particular ácidos grasos alifáticos lineales, en particular alifáticos y especialmente saturados. Normalmente presentan la fórmula (III): R^5CO_2H , en la que R^5 es un grupo hidrocarbilo alifático de cadena larga, de manera específica un grupo hidrocarbilo C_{15} a C_{29} , normalmente C_{17} a C_{29} , en particular C_{19} a C_{23} , particularmente alquilo. Derivados reactivos de ácidos monocarboxílicos que se pueden usar en la reacción sintética incluyen ésteres de alquilo inferiores, por ejemplo C_1 a C_4 y en particular metilo.

Parece que la longitud de las cadenas de ácido graso monocarboxílico está directamente relacionada con la eficacia de estructuración de los compuestos de la invención y usados en la invención - parece que el uso de ácidos grasos de cadena más corta de C_{16} proporciona escasa, si es que proporciona alguna, estructuración, por ejemplo, efectos espesante, de aumento de la viscosidad o de formación de gel (al menos a temperatura ambiente) y los inventores han encontrado que por ejemplo las cadenas más largas de C_{18} o en particular de C_{20} o cadenas más largas pueden proporcionar agentes estructurantes más eficaces. Así, ácidos monocarboxílicos deseados son ácido esteárico y especialmente ácido behénico. De manera general, la presencia de ramificación o insaturación en las cadenas de los ácidos monocarboxílicos resulta indeseable y hace que los productos basados en dichos ácidos sean agentes estructurantes menos eficaces.

Si se desea, se pueden usar las mezclas de ácidos monocarboxílicos y pueden resultar ventajosas a la hora de permitir el ajuste de las propiedades de los productos. De manera general, el uso de ácidos monocarboxílicos de cadena larga proporcionará productos cuyas propiedades son intermedias entre las propiedades de los productos respectivos preparados completamente con los respectivos ácidos grasos. La inclusión de pequeñas proporciones de ácidos monocarboxílicos insaturados de cadena corta (en particular más corta de 16 átomos de carbono) o ramificados (de cualquier longitud de cadena) tenderá a hacer menos probable que los productos sean agentes estructurantes de tipo agente de formación de gel. De manera general, las proporciones de ácidos monocarboxílicos de cadena corta o ramificados o insaturados serán bajas, normalmente una media de no más del 30 % en moles, de manera más normal no más del 25 % en moles y de manera deseable no más del 20 % en moles, por ejemplo, del 1 al 20 % en moles, y en particular del 5 al 15 % en moles de los residuos totales de ácido graso monocarboxílico en los compuestos.

Se puede conseguir un espesado importante incluso con moléculas de poliéster relativamente pequeñas y, normalmente, los compuestos de la invención y los compuestos usados en la invención presentan un peso molecular medio expresado en número de 1000 a 10000, más normalmente de 1200 a 7000, y en particular de 1300 a 6000 y un peso molecular medio expresado en peso correspondiente de 2500 a 20000, más normalmente de 2500 a 12000, y en particular de 2500 a 10000. (Basándose en los pesos moleculares medidos por medio de cromatografía de permeabilidad de gel frente a los estándares de poliestireno). Dichos valores de peso molecular corresponden a longitudes de cadena procedentes de la esterificación por medio de polimerización nominal del polioliol y el ácido carboxílico de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, de manera más normal de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 y en particular de aproximadamente 1 a aproximadamente 7,5, unidades de repetición (basándose en una unidad de éster de ácido polidicarboxílico con terminación de hidroxil/carboxil). Por supuesto, el número de "unidades de repetición" y peso molecular son valores medios y, así, pueden no ser números enteros.

El alcance hasta el cual los grupos hidroxilo disponibles en los componentes de reacción usados en la preparación de los productos de la invención son esterificados puede presentar un efecto significativo sobre la eficacia de los compuestos de la presente invención y los compuestos usados en la presente invención como agentes estructurantes. De manera general, se esterificará un mínimo del 40 %, más normalmente al menos el 45 % y, de manera deseable, al menos el 50 % de los grupos hidroxilo totales del polioliol. A niveles inferiores de esterificación, la proporción de grupos hidroxilo libres es suficientemente elevada como para reducir de forma significativa la solubilidad en aceite de los oligoésteres y así presentar un efecto negativo sobre el rendimiento de espesado de los compuestos. Claramente, el número máximo de dichos residuos de éster dependerá del número de grupos hidroxilo en el polioliol original. No obstante, en la práctica, resulta difícil conseguir la reacción completa de manera que el nivel de esterificación sea normalmente no mayor que aproximadamente 90 %, por ejemplo hasta aproximadamente 80 % de los grupos hidroxilo en el polioliol original. (Para calcular el número de grupos hidroxilo en el polioliol original, no se incluye ninguno que reaccione para formar éteres bajo las condiciones de reacción por ejemplo como las de formación de sorbitol a partir de sorbitán). Dentro de estos intervalos, se puede usar la proporción de grupos hidroxilo libres para modular o moderar los efectos espesantes de los compuestos.

Con el fin de generar una preponderancia de terminaciones hidroxilo (con respecto a carboxilo) en el oligoéster de producto, generalmente se usará el polioliol en un exceso molar con respecto al ácido dicarboxílico, de la manera más común con una proporción molar de polioliol : diácido de 1,1 a 2, más normalmente de 1,25 a 2. La cantidad de ácido monocarboxílico usada dependerá del número de grupos hidroxilo en el polioliol y de la proporción de los hidroxilos que se desee esterificar en el producto. De manera 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 polioliol. Por consiguiente, de manera general, las proporciones de polioliol, ácido dicarboxílico y ácido monocarboxílico usadas estarán dentro del intervalo de 1 : 0,5 a 0,95 : 1 a 2,5, más normalmente 1 : 0,5 a 0,85 : 1 a 2,2 y, de manera deseable, 1 : 0,6 a 0,85 : 1,2 a 2. Normalmente, los productos de la invención presentan un número de hidroxilo (nº. de OH, en mg(KOH)g⁻¹) de al menos 15 y comúnmente de hasta 50 aunque también son posibles valores más elevados por ejemplo de hasta aproximadamente 250, más normalmente de 50, en particular de 60, hasta 220. Se pueden conseguir valores más elevados por medio del uso deliberado de un polioliol altamente hidroxílico, tal como sorbitol, como material de partida y llevando a cabo la síntesis de manera que se minimice la pérdida de grupos hidroxilo libres, por ejemplo evitando las reacciones secundarias sintéticas de esterificación y formación de ciclos mediante el uso de catalizadores no ácidos, especialmente alcalinos, en cantidades relativamente elevadas (véase a continuación). Un efecto que surge del contenido de OH libre elevado de dichos materiales es que los productos presentan puntos de fusión más elevados que los productos similares que presentan valores de OH más bajos y esto puede resultar ventajoso en las formulaciones de uso final tales como barras de labios. Así, de manera general, los compuestos de la invención son sólidos con puntos de fusión de 50 a 70 °C, aunque en compuestos que presentan un valor de OH más elevado en particular por encima de 100 el punto de fusión puede ser de hasta 85 °C.

(Tal y como se mide de manera directa, el nº. de OH incluye tanto los grupos carboxílicos como los grupos OH hidroxílicos, la contribución de los grupos OH hidroxílicos se puede obtener restando el Valor Ácido del nº. de OH, ambos medidos en mg(KOH)g⁻¹ para dar un valor que se puede describir como "nº. de OH libres").

Los compuestos de la invención y los compuestos usados en la invención son oligo- o poli-ésteres de polioliol, ácido dicarboxílico y ácido monocarboxílico, pero su estructura molecular exacta no está clara. A partir de las mediciones de peso molecular usando cromatografía de permeabilidad de gel, parece que el polioliol y el ácido dicarboxílico se

encuentran engarzados para formar un esqueleto oligo- o polimérico y que el ácido monocarboxílico se encuentra esterificado para dar parte o la totalidad de los grupos hidroxilo de poliol restantes. Es probable que los compuestos sean mezclas de moléculas diferentes y es probable que incluyan algunas cadenas lineales relativamente rectas, por ejemplo, a partir de la reacción entre el ácido dicarboxílico y grupos hidroxilo α, ω -primarios como en glicerol o sorbitol, algunas cadenas "retorcidas" como las que surgen de la reacción entre ácido dicarboxílico y grupos hidroxilo, no terminales, en particular secundarios, y algunos grupos o cadenas ramificados e incluso reticulados.

Los compuestos de la invención y los compuestos usados en la invención presentan principalmente terminación de OH y la proporción de grupos de ácido carboxílico libre es pequeña, como queda reflejado por los valores de ácido medidos que normalmente corresponden a un peso equivalente significativamente más elevado, para el contenido de ácido carboxílico, que el peso molecular medido. Normalmente, los valores de ácido serán menores de 10, por ejemplo menores de 5, $\text{mg}(\text{KOH})\text{g}^{-1}$, aunque cuando el poliol es susceptible de anhidridación, por ejemplo sorbitol, y se desea que el producto presente niveles reducidos de anhidridación, se pueden usar condiciones que provoquen menos accionamiento en la esterificación y esto puede dar como resultado valores de ácido bastante más elevados, por ejemplo de hasta 20 $\text{mg}(\text{KOH})\text{g}^{-1}$. Pensando que los productos de la invención y los productos usados en la invención presentan principalmente terminación OH (en lugar de terminación de carboxilo), el n°. de OH, y de manera deseable el n°. de OH libre, de manera típica será significativamente más elevado que el valor de ácido (ambos medidos en $\text{mg}(\text{KOH})\text{g}^{-1}$).

De manera general, los compuestos de la invención y los compuestos usados en la invención se pueden preparar por medio de una esterificación convencional, usando un poliol, un ácido dicarboxílico (o un derivado reactivo) y un ácido monocarboxílico (o un derivado reactivo) como materiales de partida. De manera satisfactoria, los inventores han preparado los compuestos de la invención y los compuestos usados en la invención por medio de una ruta directa de una etapa en la cual se mezclan y se hacen reaccionar juntos bajo condiciones de (trans-)esterificación los tres componentes: el poliol, el ácido dicarboxílico (o un derivado reactivo) y el ácido monocarboxílico (o un derivado reactivo), en particular a temperaturas elevadas y en presencia de un catalizador.

Normalmente, las condiciones de reacción implicarán el uso de una temperatura de reacción de 150 a 250 °C, y en particular de 170 a 240 °C. Cuando se usan ácidos libres como reactivos en esterificación directa, la reacción se puede llevar a cabo a presión atmosférica o a vacío moderado, por ejemplo, a presiones manométricas de 50 a 250 mbar, en particular de aproximadamente 100 mbar, para facilitar la retirada de agua de reacción, y las reacciones de trans-esterificación que usan ésteres de alquilo inferiores se llevarán a cabo normalmente a presión ambiental.

Los catalizadores apropiados dependerán de los actuales materiales de partida y del producto deseado. Para las esterificaciones directas, los catalizadores incluyen catalizadores básicos tales como hidróxidos de metal alcalino o carbonatos, tales como carbonato o hidróxido de sodio o potasio, en particular carbonato de potasio; o catalizadores ácidos, tales como ácido sulfónico, por ejemplo ácido p-toluen sulfónico u oxiácidos fosforosos tales como ácido fosfórico, o, en particular si resulta deseable evitar reacciones de oxidación con formación de color, especialmente con polioles de partida tales como sorbitol, ácido fosforoso, y catalizadores que combinan ácido fosfórico y/o fosforoso con álcalis, normalmente con una proporción molar de 1:1 a 1:3, y para trans-esterificaciones, los catalizadores típicos incluyen bases suaves de metales alcalinos tales como carbonatos, en particular carbonato de potasio, ésteres de titanato, tales como titanato de tetrabutilo.

La cantidad de catalizador usada se escogerá para conseguir el nivel deseado de catálisis y normalmente estará dentro del intervalo del 0,5 al 20 % en peso basado en el peso de poliol usado. Normalmente, la cantidad de catalizador será del 0,75 al 10 % en peso basado en el peso de poliol. Cuando se desee evitar las reacciones secundarias tales como la esterificación con formación de ciclos cuando se usan polioles altamente hidroxílicos tales como sorbitol, especialmente cuando se desee generar productos que tengan valores de hidroxilo particularmente elevados, entonces se pueden usar niveles más elevados de catalizador de esterificación por ejemplo de hasta el 20 %, en particular de aproximadamente el 15 %, en peso basado en el poliol, y de manera general deberán evitarse materiales catalíticos que favorezcan la formación de ciclos tales como ácidos.

La invención además incluye un procedimiento para preparar un compuesto de agente estructurante de la invención que comprende hacer reaccionar un poliol (o un derivado reactivo), un ácido dicarboxílico (o un derivado reactivo) y un ácido graso monocarboxílico (o un derivado reactivo) juntos, bajo condiciones de esterificación para formar un derivado de agente estructurante de poliéster graso.

Se puede estructurar un amplio intervalo de aceites usando los compuestos de la invención y los mejores de dichos compuestos proporcionarán una estructuración en un amplio intervalo de aceites (en lugar de un intervalo relativamente estrecho para cada compuesto de estructuración). El intervalo de la polaridad de aceite para el cual se puede proporcionar la estructuración varía ampliamente desde aceites no polares tales como aceites parafínicos hasta aceites de alcoxilato. Una manera de expresar el presente intervalo de polaridad consiste en usar un parámetro numérico de solubilidad. Los inventores han descubierto que el parámetro de solubilidad δ^1 de Hansen y Beerbower que combina un componente de unión dispersiva (van der Waals), polar (de Coulomb) y de hidrógeno (véase CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters pp 85 a 87) proporciona buena correspondencia con la polaridad, como queda reflejado en el rendimiento de los aceites sometidos a investigación por ellos mismos. Los valores numéricos del parámetro de solubilidad proporcionados a continuación son valores de

δ^t de Hansen y Beerbower abreviados como valores "HBSP". De manera general, los agentes estructurantes de la presente invención y los agentes estructurantes usados en la presente invención pueden proporcionar aceites de estructura con valores de HBPS que varían de 15 (muy apolar) a 25 (muy polar), en particular de 15 a 22.

Los aceites típicos que se pueden estructurar usando los compuestos de la invención incluyen:

- 5 polialcoxilato de alcohol graso, en particular propoxilatos tales como 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 ramificados por ejemplo como en alcohol estearílico (en la práctica un producto normalmente derivado de la fabricación de un dímero ácido que contiene una mezcla de alcoholes C_{14} a C_{22} principalmente ramificados que presentan un valor medio de C_{18}), con 3 a 25, en particular 7 a 20 unidades de alcoxilato de alcoxilato, especialmente etoxilato, propoxilato o mezclas de etoxilato y propoxilato, por ejemplo, 15-poli-propoxilato de alcohol estearílico - Arlamol E (HBSP 20,8) ex Uniquema; aceites de éster en particular los basados en ácidos grasos lineales C_2 a C_{22} , ramificados o insaturados y alcoholes grasos lineales, ramificados o insaturados, y normalmente ésteres derivados de ácido(s) monocarboxílico con alcohol(es) monohídrico(s); ácido(s) di- o tri-carboxílico(s) con ácido de monohidroxi alcohol(es) con alcohol(es) monohídrico(s); o alcohol(es) di- o polihídrico(s) con ácido(s) monocarboxílico(s). Ejemplos incluyen Estol 3609 (HBSP 20,4) ex Uniquema, isoestearato de isopropilo - Prisorine 2021 (HBSP 17,7) ex Uniquema y oleato de metilo - Priolube 1400 (HBSP 17,9) ex Uniquema. En particular, cuando la formulación de uso final es para formulación de barra por ejemplo, productos cosméticos de tipo barra de labios, los ésteres de alcohol polihídrico de cadena relativamente larga tales como triisoestearato de trimetilolpropano - Prisorine 3630 ex Uniquema, aceite de ricino {aceite de ricino hidrogenado (trihidroxiestearina) - no hidrogenado es un sólido usado como espesante}, triisoestearato de glicerol - Prisorine 2041 ex Uniquema, tetraisoestearato de pentaeritritol - Prisorine 3631 ex Uniquema y otros aceites de éster líquidos relativamente viscosos similares; aceites de éster aromáticos, en particular ésteres de ácido benzoico y alcohol(es) monohídrico(s) C_8 a C_{18}
- 10 por ejemplo Finsolve TN (HBSP 19,1) un aceite de benzoato C_{12} a C_{15} ex Finetex; alcoholes grasos líquidos ramificados, en particular alcoholes de Guerbet por ejemplo octildodecanol o alcohol isoestearílico (véase anteriormente) por ejemplo alcohol isoestearílico - Prisorine 3515 (HBSP 17,9) ex Uniquema; ácidos grasos líquidos ramificados, en particular ácido isoesteárico y ácido dímero (ácidos grasos dimerizados,
- 15 en particular ácidos oleico/o linoleico), tales como ácido dilinoleico (HBSP 17,8); y aceites parafínicos, especialmente aceites parafínicos por ejemplo Arlamol HD - un aceite iso-parafínico (HBSP 15,6) ex Uniquema;
- 20 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 que no son metilo como en fenil trimeticona.
- 25
- 30
- 35

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

- La cantidad de agente estructurante incluida en las formulaciones basadas en aceite dependerá del efecto deseado, pero normalmente estará dentro del intervalo del 0,1 al 20 % en peso, más normalmente del 0,2 al 15 %, en particular del 0,5 al 10 % en peso y especialmente de 0,5 al 5 ó 7 % en peso, de la formulación.
- 40

- Los compuestos de la presente invención y los compuestos usados en la presente invención se pueden usar solos o, si se desea, en combinación con otros agentes estructurantes, en particular para garantizar que se logra el efecto de estructuración deseado en todo el intervalo de temperaturas requerido para un producto particular. Cuando se usan otros agentes estructurantes, generalmente la proporción de agente estructurante de la invención será del 25 al 95 %, más normalmente del 40 al 80 %, en peso del agente estructurante total usado. De manera general, cuando se usan mezclas, la cantidad total de agente estructurante estará dentro de los intervalos proporcionados anteriormente para los compuestos de la invención.
- 45

- De manera general, los agentes estructurantes se incorporarán en las formulaciones de base oleosa disolviendo el agente estructurante en el aceite, normalmente a temperatura moderadamente elevada normalmente de 50 a 90 °C, de manera más normal de 60 a 85 °C, de manera común a aproximadamente 80 °C, y posteriormente enfriando la mezcla o dejando que la mezcla se enfríe hasta temperatura ambiente. Los efectos de estructuración se hacen evidentes al enfriarse.
- 50

- Los compuestos de la invención y los compuestos usados en la invención son útiles como agentes estructurantes en sistemas basados en aceite, en particular en formulaciones para higiene personal. Los efectos deseables que proporcionarán pueden incluir; mayor viscosidad que varía desde espesado modesto a verdadera formación de gel que puede resultar útil en la preparación de geles anhidros que pueden proteger los componentes de la formulación sensibles a la humedad y/o al oxígeno; modificación del perfil reológico, para alterar el suministro de la formulación o la dispersión; o para proporcionar un color mejorado o protección UV; adhesión superficial mejorada, proporcionando mejor resistencia frente al desgaste o frente al agua o propiedades que no son de transferencia; propiedades modificadas de sensación al tacto, proporcionando una menor naturaleza oleosa percibida o para crear una
- 55
- 60

sensación de suavidad; o una mejor estabilidad de la formulación reduciendo o evitando la separación, sedimentación o sinéresis. La forma física de dichas formulaciones de higiene personal incluye dispersiones de materiales cosméticos, por ejemplo, pigmentos, componentes de filtro solar u otros materiales activos en las formulaciones basadas en aceite; en emulsiones de agua en aceite, por ejemplo, cremas cutáneas; o en formulaciones de aceite en agua para reducir la naturaleza oleosa percibida tras la aplicación, en particular después de que la fase continua acuosa se evapore de la piel o sea absorbida por ésta. Los tipos de producto de higiene personal en los cuales resulta aplicable la presente tecnología incluyen productos cosméticos de belleza tales como formulaciones de barra tales como barras de labios, perfilador de ojos y corrector, mascarillas, polvos para cremas y bases cosméticas; anti-transpirantes y productos desodorantes, en particular barras y geles; aceites para bebés (en particular basados en aceites parafínicos) y otras mezclas oleosas para la higiene cutánea que incluyen productos para el cabello, masajes, eliminación de maquillaje y productos limpiadores, champús, en particular cuando se desea un material de vehículo relativamente viscoso; formulaciones de barra tales como protectores labiales y barras anti-acné; y productos de protección solar, en particular filtros solares, por ejemplo los basados, total o parcialmente, en pigmentos ultrafinos tales como dióxido de titanio u óxido de cinc o materiales similares. La cantidad de agente estructurante incluida en dichas formulaciones para higiene personal generalmente estará dentro de los intervalos proporcionados anteriormente y se pueden incluir otros agentes estructurantes si se desea, también como se ha descrito anteriormente.

Otros usos finales de los compuestos de la invención incluyen como agentes estructurantes en formulaciones de protección para cultivos basadas en aceite, en particular las denominadas formulaciones fluidas oleosas; y como agentes estructurantes en grasas.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son molares a menos que se afirme lo contrario.

Materiales

Pol1	glicerol
Pol2	sorbitol
DA1	ácido adípico
DA2	ácido sebácico
FA1	ácido esteárico
FA2	ácido behénico
FA3	mezcla de ácido palmítico/ácido esteárico 1:1 en moles
Cat1	carbonato de potasio
Cat2	una mezcla de H_3PO_3 y NaOH en una proporción molar de 1,59:4,0
Cat3	ácido p-toluensulfónico
Cat4	H_3PO_3
Cat5	NaOH
Cat6	KOH
Oil1	15-polipropoxilato de alcohol estearílico - Arlamol E ex Uniquema
Oil2	aceite de ricino
Oil3	alcohol isoestearílico - Prisorine 3515 ex Uniquema
Oil4	aceite de éster de tris 2-etilhexanoato glicerol - Estol 3609 ex Uniquema
Oil5	triisoestearato de glicerol - Prisorine 2041 ex Uniquema
Oil6	triisoestearato de trimetilolpropano - Prisorine 3630 ex Uniquema
Oil7	mezcla de éster de benzoato C12/C15 - Finsolv TN ex Finetex Inc
Oil8	oletato de metilo - Priolube 1400 ex Uniquema
Oil9	isoestearato de isopropilo - Prisorine 2021 ex Uniquema
Oil10	aceite emoliente de isohexadecano - Arlamol HD ex Uniquema
Oil11	1:1 en peso de una mezcla de ciclometicona y Oil2
Oil12	fenil trimeticona

25 Procedimientos de ensayo

Valor ácido - se midió usando ASTM D1980-87 y se expresa como "AV" en $mg(KOH)g^{-1}$.

Nº. hidroxilo - se midió usando ASTM D1957-88 y se expresó como "OH" en $mg(KOH)g^{-1}$. ["OH libre" no es OH-AV].

Se midió la viscosidad en una solución de agente estructurante generalmente al 5 % en peso (algunas fueron realizadas al 10 % en peso) en el aceite de ensayo en un viscosímetro Brookfield DV1 + generalmente a 10 rpm (algunas se midieron a 5 rpm como se indica con los datos) usando una barra T S95, llevándose a cabo la medición 1 minuto después de comenzar la rotación de la barra T, y los resultados se expresan en Pa·s.

Se midieron los Puntos de Fusión (PF en °C) en muestras en forma de polvo fino de polímero (molido en un mortero) en una estación de punto de fusión capilar Gallenkamp con un ajuste de calor 1 y se presentó como la temperatura a

la cual el producto se vuelve claramente fundido.

Se midió el Peso Molecular por medio de cromatografía de permeabilidad de gel en un sistema Viscotek Evolution GPC usando un columna mixta de gel y eluyente de THF frente a estándares de poliestireno. Los resultados permitieron el cálculo de los pesos moleculares medios expresados tanto en número como en peso.

5 Ejemplos de síntesis

Ejemplo de Síntesis SE1 - behenato de poli(sebacato de sorbitol)

10 Se introdujeron poliol anhidro P2 (36,4 g; 0,2 mol), ácido dicarboxílico DA2 (32,3 g, 0,16 mol), ácido graso monocarboxílico FA2 (136,1 g; 0,4 mol), catalizador Cat2 [H_3PO_3 (0,26 g; 1,59 % en moles sobre poliol) y NaOH (0,64 g de solución acuosa del 50 %; 4 % en moles sobre poliol)] en un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con un agitador propelente, condensador de agua de brazo lateral y matraz de recogida, termómetro con purga de nitrógeno (termopar) y manta iso-térmica. Se calentó la mezcla bajo agitación (300 rpm) hasta 240 °C bajo purga de nitrógeno retirando el agua de reacción a través del condensador. Se controló la reacción por medio del valor de ácido y se detuvo cuando el valor de ácido fue menor de 10 (después de 5 a 6 horas) y se extrajo el producto de reacción. El peso molecular medido fue Mn 3670; Mw 14700 y PF 64 °C.

15 Ejemplo de Síntesis SE2 - behenato de poli(sebacato de sorbitol)

Se introdujeron poliol anhidro P2 (32,76 g; 0,18 mol), DA2 (18,18 g, 0,09 mol), FA2 (91,80 g; 0,27 mol) y catalizador Cat1 [1,86 g; 7,5 % en moles basado en poliol) en un recipiente de reacción como se ha descrito en SE1 y se calentó la mezcla bajo agitación (300 rpm) hasta 170 °C bajo purga de nitrógeno y vacío de 100 mbar (manómetro). Se controló la reacción por medio del valor de ácido y se detuvo cuando el valor de ácido disminuyó por debajo de 20 (después de 4 a 5 horas) y se extrajo el producto. El peso molecular medido fue Mn 1480; Mw 3220.

20 Ejemplo de Síntesis SE3 - behenato de poli(sebacato de sorbitol)

Se introdujeron P1 (100,0 g, 1,09 mol), DA2 (175,6,2 g; 0,87 mol), FA2 (369,6 g; 1,09 mol) y Cat3 (0,89 g; 1 % en moles sobre poliol) en un matraz de fondo redondo de 1l equipado como se ha descrito en SE1 y se calentó la mezcla con agitación (300 rpm) hasta 220 °C bajo purga de nitrógeno. Se detuvo la mezcla de reacción cuando el valor de ácido disminuyó por debajo de 5 (después de 4 a 5 horas) y se extrajo el producto.

30 Se prepararon ésteres adicionales de oligo(éster de sorbitol y glicerol) por medio de los procedimientos generales explicados en los Ejemplos de Síntesis SE1 a SE3 pero llevando a cabo los cambios apropiados en los materiales, proporciones y condiciones. El producto del Ejemplo de Síntesis SE9 presenta un n°. de OH elevado, con pérdidas de grupo hidroxilo minimizadas por medio del uso de una cantidad relativamente grande de catalizador de álcali, evitando el catalizador ácido, usando una proporción modesta de ácido monocarboxílico y evitando temperaturas de reacción muy elevadas.

Los productos preparados en los Ejemplos de Síntesis y las condiciones de reacción usadas se recogen en la Tabla 1 siguiente. Las cantidades de diácido de poliol y ácido graso son proporciones molares (basadas en poliol = 1) y de catalizador son porcentaje en moles (basadas en poliol).

Tabla 1

Lab Ref	Ej. N°.	poliol		diácido		monoácido		catalizador		temp (°C)	presión (mbar)	tiempo (h)	AV	OH	MP
		tipo	cantidad	tipo	cantidad	tipo	cantidad	tipo	cantidad						
20625/59	SE1	Pol2	1	DA2	0,8	FA2	2,0	Cat2	1,59*	240	atm	5,5	5,0	-	64
20625/47	SE2	Pol2	1	DA2	0,5	FA2	1,5	Cat1	7,5	170	100	5	18,5	-	-
20631/12	SE3	Pol1	1	DA2	0,8	FA2	1,0	Cat4	1,0	220	atm	5,5	6,0	-	-
20581/112	SE4	Pol2	1	DA2	0,6	FA3	1,5	Cat1	7,5	170	100	10	4,3	-	60
20581/119	SE5	Pol1	1	DA1	0,6	FA2	1,0	Cat6	7,5	200	100	3,5	15,3	-	-
20520/112	SE6	Pol2	1	DA2	0,6	FA2	1,8	Cat2	1,59*	240	atm	4	3,6	14,5	-
20581/111	SE7	Pol1	1	DA1	0,6	FA1	1,0	Cat3	1,0	170	100	3,5	6,4	-	-
20520/111	SE8	Pol1	1	DA2	0,6	FA2	1,2	Cat3	1,0	170	100	3,5	5,1	16,2	71
20646/17	SE9	Pol2	1	DA2	0,5	FA2	1,5	Cat5	15,0	210	atm	4,5	9,8	205,0	78
20625/24	SE10	Pol2	1	DA2	0,6	FA2	1,3	Cat1	7,5	170	100	9,5	4,8	-	-
20625/85	SE11	Pol1	1	DA2	0,6	FA2	1,2	Cat2	1,59*	240	atm	4,5	3,8	-	67
20625/70	SE12	Pol1	1	DA2	0,6	FA2	1,2	Cat4	1,0	220	100	6,5	2,8	69,5	67
20625/81	SE13	Pol1	1	DA2	0,5	FA2	1,0	Cat4	1,0	220	atm	4,0	1,1	85,0	66

* cantidad en % en moles de componente de H₃PO₃ de catalizador basado en poliol

Ejemplos de Aplicación AE1 a AE13

5 Se prepararon las formulaciones de ensayo disolviendo los polímeros de los Ejemplos de Síntesis SE1 a SE13 en 5 aceites diferentes por medio de calentamiento de la muestra de aceite y agente estructurante hasta 80 °C bajo agitación moderada y dejando enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente una vez que se hubo disuelto el agente estructurante. De manera general, se usó el 5 % en peso de polímero sobre el polímero combinado y aceite. Se midió la viscosidad de los aceites al día siguiente a la preparación del aceite estructurado y los resultados se presentan en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Lab Ref	Ej. N°.	Tipo de polímero	Viscosidad (Pa.s)												
			Oil1	Oil2	Oil3	Oil4	Oil5	Oil6	Oil7	Oil8	Oil9	Oil10	Oil11	Oil12	
20625/59	AE1	SE1	205	278	245	472	237	> 500	156	112	134	30	272	9	
20625/47	AE2	SE2	68	-	99,5	54	-	-	73	55	55,5	2,5	-	-	
20639/12	AE3	SE3	83,5	189	81	41,5	82	87	33,5	-	16,5	25,5	46	-	
20581/112	AE4 ²	SE4	8,3 ¹	-	7,5 ¹	167 ¹	-	-	32,5	-	28,3 ¹	6,6 ¹	-	-	
20581/119	AE5 ²	SE5	51,6	-	26,6	1,6	-	-	3,3	-	3,3	6,6	-	-	
20520/112	AE6 ²	SE6	111	-	107	266	-	-	40	56,5	44	0,136	0,136	-	
20581/111	AE7 ²	SE7	50	-	19,2	14,2	-	-	0,017	0,017	3	15,8	-	-	
20520/111	AE8 ²	SE8	103	-	96,7	166	-	-	42,5	12,5	90	40	-	-	
20646/17	AE9	SE9	65	123	46	57	>500	140	-	27	27	47	47	-	
20625/24	AE10	SE10	46,5	158	59	47	150	139	47,5	18	33	< 1	-	-	
20625/85	AE11	SE11	54	-	60	100	-	-	4,5	26	34,5	9,5	68,5	45	
20625/70	AE12	SE12	59	125	73	135	68	41	15	37,5	36	9	-	-	
20625/81	AE13	SE13	81,5	143	72,5	52,5	45	48	9	32,5	40,5	20,5	-	-	

1 usando una solución de agente estructurante del 10 % en peso
2 viscosidad medida a 5 rpm
3 producto de SE7 demasiado insoluble en Oil9 para preparar la solución de ensayo

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de poliéster para estructurar un aceite que se puede obtener por medio de la reacción de un ácido dicarboxílico C₄ a C₁₀, un poliol de fórmula (I): R¹-(OH)_n, en la que n es de 3 a 8 y R¹ es un hidrocarbilo alifático que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y un ácido graso monocarboxílico C₁₆ a C₃₀, en particular C₂₀ a C₂₄.
- 5 2. Un compuesto de poliéster para estructurar un aceite como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el poliol presenta una media de 1 a 2 grupos hidroxilo primarios y al menos un, en particular de 1 a 4, grupo(s) hidroxilo secundario(s).
3. Un compuesto de poliéster para estructurar un aceite como se reivindica en la reivindicación 2, en el que el poliol es glicerol, sorbitol o una mezcla o combinación de estos.
- 10 4. Un compuesto de poliéster para estructurar un aceite como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ácido dicarboxílico es de fórmula HOOC-R²-COOH (II), en la que R² es un grupo hidrocarbilo C₂ a C₈.
5. Un compuesto de poliéster para estructurar un aceite como se reivindica en la reivindicación 4, en el que R² es un grupo -(CH₂)_m-, en el que m es de 2 a 8.
- 15 6. Un compuesto de poliéster para estructurar un aceite como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que ácido graso monocarboxílico es un ácido graso C₁₈ a C₃₀, de manera deseable C₁₈ a C₂₄.
7. Un compuesto de poliéster para estructurar un aceite como se reivindica en la reivindicación 4, en el que el ácido graso monocarboxílico es ácido behénico.
- 20 8. Un compuesto de poliéster para estructurar un aceite como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que presenta un valor de OH de 15 a 250.
9. Un aceite estructurado que comprende **un aceite** y un compuesto de agente estructurante de aceite como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 25 10. Un aceite estructurado como se reivindica en la reivindicación 9, en el que el aceite es uno o más de 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 parafínico; y/o un aceite de silicona.
11. Un aceite estructurado como se reivindica en la reivindicación 9, que contiene del 0,1 al 10 % en peso de un agente estructurante.
12. Un producto para higiene personal que incluye un aceite estructurado como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.
- 30 13. Un producto para higiene personal como se reivindica en la reivindicación 11 en forma de una formulación basada en aceite, una emulsión de agua en aceite o una emulsión de aceite en agua.
- 35 14. Un producto para higiene personal como se reivindica en cualquiera de la reivindicación 11 ó 12, que es una barra de labios, un perfilador de ojos, un corrector, una mascarilla, un polvo para cremas o base cosmética; un anti-transpirante y una barra o gel desodorantes; un aceite para bebés; un producto para el cabello, para masajes, para eliminación de maquillaje o limpiador; un champú; un producto para la protección solar, un protector labial o una barra anti-acné.