

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 709**

51 Int. Cl.:

B01F 17/38 (2006.01)

B01F 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2008** **E 08863734 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013** **EP 2222394**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de cera en dispersiones acuosas a partir de concentrados de geles autoemulsionantes**

30 Prioridad:

24.12.2007 DE 102007063133

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

26.02.2014

73 Titular/es:

**SASOL GERMANY GMBH (100.0%)
ANCKELMANNSPLATZ 1
20537 HAMBURG, DE**

72 Inventor/es:

**MICHEL, URSULA y
KWETKAT, KLAUS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 444 709 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

Procedimiento de fabricación de cera en dispersiones acuosas a partir de concentrados de geles autoemulsionantes

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de dispersiones de cera/aceite en agua (O/W) a partir de concentrados de geles autoemulsionantes en campo de flujo laminar.

10 Las dispersiones son sistemas multifásicos dispersos formados por lo menos por dos fases casi insolubles entre sí. En el caso más simple, una dispersión es un sistema bifásico formado por una fase hidrófila o polar, p.ej. acuosa, y una fase de sólido aceitosa, lipófila o apolar. La fase interior o dispersa está presente en forma de partículas de sólido en el seno de la fase continua exterior.

15 El término de microemulsión / microdispersión no tiene una definición unitaria en la bibliografía técnica habitual. Con él se describen sistemas monofásicos, emulsiones bicontinuas, micelas hinchadas y otras estructuras, que pueden ser transparentes o turbias. No es posible la clasificación de una emulsión como microemulsión solamente teniendo en cuenta el tamaño medio de las gotitas. En lo que sí hay unidad de criterios es en considerar que las microemulsiones son sistemas termodinámicamente estables, mientras que otras emulsiones están por el contrario estabilizadas cinéticamente y tienen que denominarse inestables en sentido termodinámico. Por consiguiente, en el caso presente se recurre exclusivamente a la definición termodinámica.

20 En el sentido de la invención, las nanodispersiones son dispersiones cuyos tamaños medios de gotas son inferiores a una micra. Las dispersiones con tamaños medios de gotas iguales o mayores a una micra son macrodispersiones en el sentido de esta invención.

25 Las emulsiones de tamaño de gotas suficientemente pequeño se generan actualmente por lo general en un campo de flujo turbulento mediante sistemas de rotor-estator o mediante homogeneizadores de alta presión o, lo cual es todavía poco frecuente, mediante ultrasonidos, aprovechando las fuerzas de cavitación generadas con estos dispositivos.

30 Se entiende por composiciones O/W "autoemulsionantes" aquellas composiciones que en agua se descomponen espontáneamente, es decir, sin aportación de energía mecánica, por ejemplo agitación o incluso homogeneización, en una dispersión O/W de partículas sólidas discretas, que pueden moverse en la dispersión.

35 Cuando, incluso sin mezclado a fondo, resulta una dispersión O/W eventualmente lechosa que no se desemulsiona (no se separa en sus fases) y que es estable por lo menos durante una hora, entonces tal dispersión es una composición autoemulsionante en el sentido de la presente invención.

40 Ya se han descrito sistemas de fabricación de dispersiones O/W denominadas autoemulsionantes. Sin embargo, a menudo se expresan criterios muy distintos para definir lo que es autoemulsionante. En muchos casos de sistemas supuestamente autoemulsionantes o denominados autoemulsionantes es necesaria una agitación vigorosa o por lo menos una mezclado a fondo de los componentes por agitación.

45 Existen p.ej. preconcentrados líquidos, normalmente aceites, por lo general anhidros, que contienen emulsionantes solubles en aceites, y que a menudo se emplean en combinación con hidrocoloides y electrolitos. Las emulsiones O/W resultantes de tales preconcentrados tienen a menudo una calidad mediana en lo que respecta a la estabilidad al almacenado. En cuanto a la autoemulsionabilidad de los preconcentrados, la solubilidad del sistema de emulsionante en la fase aceite tiene una importancia decisiva. Las gotitas finas de aceite solo pueden generarse cuando se eligen específicamente la fase aceite y los componentes solubles en agua y se ajustan recíprocamente en sus concentraciones. Pero de este modo, los sistemas pierden flexibilidad, porque los concentrados ya no pueden utilizarse con suficiente versatilidad.

50 Para lograr una flexibilidad total no solo en lo referente a los emulsionantes sino también en lo tocante a la fase aceite, es un objetivo de la presente invención desarrollar un concentrado autoemulsionante, que permita elegir los emulsionantes o los tensioactivos, con lo cual es posible disponer de un amplio abanico de componentes aceite a emplear y naturalmente también de electrolitos y de sus concentraciones. Sería también deseable disponer de un amplio abanico de hidrocoloides a emplear en lo referente a la viscosidad deseada y también a la sensación causada en la piel y eventualmente la resistencia al agua que se desea en las emulsiones una vez secadas.

55 Al mismo tiempo sería deseable obtener un concentrado que permita evitar los dispositivos homogeneizados costosos, p.ej. los homogeneizadores de rotor-estator o de alta presión, y que permita realizar la transformación a temperaturas elevadas.

60 En el documento DE-A-2928041 se describe un procedimiento de fabricación de masas de aceites o grasas, agua, emulsionante y aditivos diversos, que se emulsionan fácilmente formando emulsiones de aceite en agua. Para ello se añade con agitación p.ej. una mezcla que contiene lecitina, parafina y etanol sobre agua, con lo cual se forma una emulsión O/W. En el documento DE-C-961649 se describe un procedimiento de fabricación de emulsiones acuosas

- de parafina mediante emulsionantes no iónicos, el mezclado se realiza con calor y después se enfría a temperatura ambiente. En EP-A-1524029 se describen formulaciones fácilmente emulsionables de agua y un tensioactivo, a partir de las cuales se pueden fabricar emulsiones cosméticas por agitación. Finalmente, en WO-A1-02/43672 se describe un procedimiento de fabricación emulsiones de partículas finas por mezclado de un aceite, emulsionante y agua y posterior homogeneización a presión. En las citas de la bibliografía técnica mencionadas previamente no se describen dispersiones de aceite en agua, que pueden fabricarse por mezclado de concentrados de emulsionantes, que contienen tensioactivos, con una fase aceite sólida, que funde por encima de 25°C, en un campo de flujo laminar.
- Según una forma de ejecución debería conseguirse un tamaño medio de partícula lo más pequeño posible, exigencia mínima: tamaño medio de partícula inferior a 1 micra, sin tener que renunciar a un paso intermedio de un concentrado autoemulsionante.
- Se tienen que desarrollar además concentrados, a partir de los cuales por dilución con agua y adición de otras sustancias se pueden fabricar dispersiones de calidad constante, dicha fabricación puede realizarse en continuo y también por partidas. Para los dos procedimientos de fabricación tiene que ser posible un control de calidad seguro y rápido, para garantizar de modo permanente una calidad de emulsión elevada y fácilmente predecible.
- De modo sorprendente, la presente invención permite solucionar el problema antes planteado con un procedimiento que proporciona de concentrados de geles autoemulsionantes y las macrodispersiones y en especial las nanodispersiones que pueden obtenerse a partir de los anteriores. El procedimiento se caracteriza por los pasos siguientes:
- (a) proporcionar un concentrado de emulsionante (A) que contiene por lo menos:
- (A.1) del 0 al 80 % en peso, con preferencia del 0,1 al 75 % en peso, de uno o de varios polioles (P),
 (A.2) del 0,01 al 99 % en peso, con preferencia del 50 al 70 % en peso de agua (W) y
 (A.3) del 1 al 80 % en peso, con preferencia entre el 5 y el 40 % en peso y en especial entre 10 el 30 % en peso de uno o varios tensioactivos iónicos (I) y / o uno o varios tensioactivos no iónicos (N), con preferencia ambos, porcentajes referidos en cada caso al concentrado de emulsionante (A),
- (b) poner en contacto una fase aceite (O) con el concentrado de emulsionante (A) en campo de flujo laminar, con el fin de obtener un concentrado de gel O/W autoemulsionante (G) que tenga un contenido de aceite superior al 5 % en peso, con preferencia del 60 al 99 % y con preferencia especial del 80 al 98 % en peso,
- (c) mezclar el concentrado de gel O/W (G) con agua, que puede contener otros aditivos, con el fin de obtener una macroemulsión O/W (M) o una nanoemulsión O/W (C) ya sea espontáneamente sin intervención de fuerzas de cizallamiento, ya sea de modo acelerado con intervención de un agitador, pero en cada caso en un campo de flujo laminar,
- en el que (b) una fase cera sólida a 25°C tiene un punto de reblandecimiento superior a 25°C y durante la puesta en contacto los componentes de los pasos (a) y (b) o bien de los pasos (a), (b) y (c) que se mezclan tienen una temperatura superior al punto de reblandecimiento y la dispersión de aceite en agua, una vez enfriada, presenta como fase dispersa el sólido de la cera suspendida.
- Son preferidas las nanodispersiones, que tienen tamaños medios de partícula (determinados por dispersión estática de rayos láser según norma DIN/ISO 13320) inferiores a 1.000 nm y con preferencia inferiores a 500 nm.
- El concentrado de emulsionante (A) es homogéneo a temperatura ambiente pero no necesariamente isotrópico. Durante un periodo de 2 horas no debe mostrar ningún síntoma de separación y contendrá del 0,01 al 99 % en peso, con preferencia del 1 al 80 % en peso, en especial del 5 al 40 % en peso y con preferencia muy especial del 10 al 30 % en peso o bien del 20 al 30 % en peso de agua.
- La porción del concentrado de emulsionante (A) dentro del concentrado de gel autoemulsionante (G) se sitúa en especial entre el 1 y el 40 y con preferencia muy especial entre el 2 y el 20 % en peso.
- La porción de tensioactivo en la emulsión que resulta de la emulsión espontánea del gel autoemulsionante (G) en agua se sitúa en < 10 %, con preferencia en < 5 %, con preferencia especial en < 3 % y con preferencia muy especial en < 2 %. El contenido en componente aceite dentro del concentrado de gel autoemulsionante (G) se sitúa entre el 60 y el 99 % en peso, con preferencia entre el 80 y el 98 % en peso y con preferencia especial entre el 84 y el 96 % en peso.
- Los concentrados de geles autoemulsionantes (G) pueden tener una estabilidad extraordinaria al almacenado y pueden utilizarse de manera similar a los concentrados de color (masterbatches). Son estables al almacenado en un amplio intervalo de temperaturas. Pueden ser transparentes, pero también turbios.
- Los concentrados de geles autoemulsionantes fabricados según la invención (G) se caracterizan porque pueden fabricarse por mezclado de los componentes aceites con el concentrado de emulsionante (A). El contenido de componentes aceite se sitúa con preferencia por encima de la proporción volumétrica crítica de las fases, en la que

cabría esperar una inversión de la emulsión según la definición de Ostwald (Wa. Ostwald, Beiträge zur Kenntnis der Emulsionen, Z. Kolloid 6, 103-109, 1910).

Los concentrados de geles pueden fabricarse por mezclado del concentrado de emulsionante (A) con los componentes aceite manteniendo el intervalo de flujo laminar. El mezclado puede realizarse por partidas (por lotes) o también en continuo, pero tendrá que asegurarse que el mezclado se realiza en el intervalo de flujo laminar. El tamaño de los aparatos mezclados no tiene mayor importancia, se pueden utilizar los aparatos mezcladores convencionales. Las emulsiones de la invención son también adecuadas para la fabricación continua en aparatos de microprocesado.

A pesar de la concentración bastante elevada de aceite, los concentrados de geles autoemulsionantes (G) tienen una conductividad sorprendentemente alta: según H. Junginger y col., las emulsiones O/W típicas con un contenido de agua inferior al 20 % en peso ya no presentan conductividad en el intervalo de microSiemens [Estructura y desarrollo de ungüentos, cremas y emulsiones, Dermatikkurs 11, Arbeitsgemeinschaft für Pharmazeutische Verfahrenstechnik (APV) e.V., H. Junginger, Maguncia, 1983]. A diferencia de ello, los concentrados de geles autoemulsionantes (G), que tienen una conductividad medible en el intervalo de microSiemens (> 1 microSiemens a 25°C), p.ej. del orden de 3 microSiemens.

La fabricación de geles autoemulsionantes depende de la temperatura solamente en el sentido de que los componentes aceite tienen que poderse mezclar de modo homogéneo. Para la fabricación del concentrado de gel (G), la fase aceite tiene que ser líquida, lo cual decide la temperatura de la fabricación. En función de los componentes aceite utilizados será necesaria una temperatura elevada.

En general se puede constatar que el tamaño medio de partícula que puede conseguirse en las nanodispersiones (C) por autoemulsión del concentrado de gel (G) en agua se comporta de manera proporcional a la temperatura. La viscosidad de la nanoemulsión (C) puede regularse no solo mediante el contenido de aceite, el grado de dilución, sino también mediante el hidrocoloide o el espesante. Las dispersiones de baja viscosidad pulverizables (que pueden utilizarse no solo como pulverizadores bombeables, sino también como pulverizadores de aerosol) pueden fabricarse con una fase aceite (O) como máximo del 50 % en peso, porcentaje referido a la nanoemulsión (C), con preferencia como máximo del 40 % en peso, porcentaje referido a la nanoemulsión (C), y con preferencia especial como máximo del 30 % en peso porcentaje referido a la nanoemulsión (C). Como parámetros típicos para caracterizar una nanodispersión (C) cabe mencionar la proporción entre la fase aceite (O) y el tensioactivo o el emulsionante (I+N = E), que se define como parámetro Q: $O/E = Q$. Según la invención Q se sitúa entre 1 y 100, con preferencia entre 5 y 50 y con preferencia especial entre 7 y 35.

Por otro lado, la superficie de las partículas (A_p) obtenida por determinación del tamaño de partícula basada en la luz láser dispersada, suponiendo que las partículas tienen una estructura esférica, se define de este modo: A_p (emul.) = $k \cdot \exp(k' + E)$, en la que k' es una constante del material, en m^2 de superficie de las partículas por gramo de dispersión. Para las nanodispersiones de la invención, la A_p se sitúa por lo general entre 5 y 2000, con preferencia entre 10 y 1000 y con preferencia especial entre 20 y 800 m^2/g .

En las nanodispersiones de la invención (C), la fase aceite dispersada presenta por lo general la forma de fragmentos (compartimentos) pequeños, cuyo valor medio se sitúa entre aprox. 10 nm y 10 micras, con preferencia entre 200 nm y 5 micras, con preferencia especial entre 300 nm y 1,5 micras y con preferencia muy especial tiene un valor inferior a una micra.

Son estables en los ciclos de congelación y descongelación (5 veces de -18 a 40°C estando por lo menos 12 h en cada una de estas temperaturas) y son estables no solo a temperatura ambiente sino también a temperaturas más elevadas, p.ej. entre 40 y 50°C.

La estructura peculiar de las partículas dispersadas de la fase aceite de las nanoemulsiones de la invención tiene como consecuencia un curso de secado diferente del de las emulsiones convencionales. Si se registra la conductividad durante el secado, entonces su curso se diferencia claramente del de las emulsiones convencionales, a saber en que el valor de equilibrio de la conductividad (que no es igual a cero) se establece ya en un período de secado claramente más corto.

Debido a la estructura peculiar de las partículas de aceite dispersadas se observa por lo general un efecto "memoria" que surge de modo sorprendente durante el secado de la nanodispersión (C): si se deja secar una nanodispersión (C) a 25°C y presión atmosférica, entonces el agua se evapora hasta que se alcanza el estado del concentrado de gel (G) original. Este permanece estable en las condiciones mencionadas por lo menos durante 24 horas y, en el tiempo inmediatamente posterior a la fabricación, es autoemulsionante. Se reconstruye de nuevo la distribución original de tamaños de partícula de la fase aceite dispersada, original y característica del concentrado de gel de en cuestión. Este proceso se puede repetir tantas veces como se desee, sin alterar la distribución de tamaños de partícula. En lo que respecta a este efecto memoria, las nanodispersiones de la invención (C) se distinguen significativamente de las emulsiones/dispersiones convencionales, que, durante semejante proceso de secado, se separan de forma irreversible.

La estructura interna de las partículas de fase aceite dispersas de las nanoemulsiones de la invención (C) es diferente de las emulsiones del estado de la técnica y se caracteriza por la formación de una película coherente (continua) durante el secado.

5 Esta propiedad demuestra ser ventajosa no solo para las formulaciones de protección solar, sino también para barnices y pinturas, porque gracias a ella se aumenta claramente el brillo y la resistencia al rayado.

10 Una ventaja especial de las dispersiones de cera de la invención consiste en que pueden fabricarse con procesos de bajo consumo energético y empleando un 25 % o menos de tensioactivo que en las emulsiones de cera que pueden fabricarse con arreglo al estado de la técnica. Esto es especialmente ventajoso para la hidrofugación de superficies. La flexibilidad de los concentrados de emulsionante (A) con respecto a la polaridad del aceite o grasa permite una adaptación óptima de la humectabilidad de las superficies tratadas con una emulsión de cera de la invención.

15 Las nanoemulsiones de cera de la invención permiten además la fabricación específica de partículas de cera de volumen nanométrico (< 500 nm), en ella es posible la regulación específica de la polaridad de las partículas de cera, a saber, de extraordinariamente hidrófoba hasta, si se desea, hidrófila (por la elección adecuada de las ceras y de los componentes aceite líquidos que se mezclan con ellas). Con las nanoemulsiones de cera de la invención es posible también la adaptación de la afinidad a otras superficies, porque la elección de componentes cuaternarios de la fase aceite y la utilización de tensioactivos catiónicos abren nuevas posibilidades para ello.

20 El tensioactivo iónico I puede ser un tensioactivo aniónico, catiónico o incluso anfótero, que podrá utilizarse a título individual o en forma de combinación. No son apropiadas las combinaciones de tensioactivos que se neutralicen recíprocamente y seguidamente precipiten.

25 Los tensioactivos aniónicos de (A), que a temperatura ambiente tienden espontáneamente a formar fase lamelares en agua en intervalos de concentración < 20 %, por ejemplo el Natrium Lauroyllactylat (nomenclatura INCI), Natrium Cetylsulfat, Natrium Stearoyllactylat (nomenclatura INCI), se emplean en especial en combinación con otros tensioactivos y por lo general no son adecuados para utilizarse a título individual.

30 El contenido de poliol en el concentrado de emulsionante (A) se sitúa entre el 0 y el 80 % en peso, con preferencia entre el 0,1 y el 75 % en peso, con preferencia especial entre el 10 y el 60 % en peso y con preferencia muy especial entre el 20 el 50 % en peso, y, cuando se utiliza solamente un tipo de tensioactivo (I o N), entonces la concentración apropiada se sitúa con preferencia en un valor superior al 30 % en peso. Pero si no se emplean polioles, la estabilidad de las nanoemulsiones suele ser insuficiente en el ciclo de congelación y descongelación. También la utilización de concentraciones elevadas de electrolito condiciona la presencia de los polioles. Los polioles tienen con preferencia de 2 a 1000 átomos de carbono en el resto hidrocarburo (eventualmente ramificado) y con preferencia de 2 a 50, con preferencia de 2 a 20, con preferencia especial de 2 a 10 y con preferencia muy especial de 3 a 6 grupos hidroxilo. Son polioles apropiados p.ej. los alquilenglicoles, como el etilen-, propilen-, butilen-, pentilen- y hexilenglicol así como sus correspondientes isómeros (p.ej. el neopentilglicol), también los trioles, como la glicerina, y los polioles superiores, como el trimetilolpropano, la pentaeritrita, las poliglicerinas, los glucósidos y los poliglucósidos, los sacáridos y sus correspondientes derivados alquilados y sus mezclas. Son también idóneos los alcoholes polivinílicos y la polifruktosa.

45 La glicerina ha demostrado ser el poliol más versátil, pero existe también una serie de otros compuestos con varios grupos hidroxilo que también son idóneos, siendo especialmente indicados los compuestos similares a la glicerina, por ejemplo los glicoles polares. Son especialmente apropiados el etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol o los derivados de la glicerina, también los derivados PEG.

50 La lactosa, dextrosa, los copolímeros de bloques del óxido de propileno y los derivados de óxido de propileno con grupos funcionales amino son también adecuados, mientras que la sorbita solamente puede utilizarse con cierta limitación de la eficacia emulsionante, es decir, cuando se emplea la sorbita y se puede alcanzar un valor $Q < 15$.

55 La fabricación del concentrado de emulsionante A se realiza por mezclado de los componentes, no existiendo limitación alguna en los que respecta a las máquinas mezcladoras ni intervalos de temperatura.

Como fase aceite o componentes que constituyen la fase aceite se entienden en el sentido de la invención aquellas sustancias que tienen una tensión de superficie límite frente al agua desmineralizada a 25°C superior a $3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, con preferencia entre 5 y $69 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Estas tienen en conjunto a 25°C y por debajo una consistencia sólida cerosa.

60 Los componentes aceite especialmente apropiados, a los que se refiere la definición anterior, son las parafinas, ésteres, Siliconas, también los ésteres mixtos entre siliconas y siliconas funcionalizadas y componentes orgánicos, pero en especial los glicéridos y sus derivados. Aparte cabe mencionar también los residuos de destilación de la industria petroquímica, las parafinas brutas (Gatsch) y los asfaltos (betunes).

65

5 El término "autoemulsionante" describe un proceso espontáneo de emulsión, que tiene lugar cuando se produce el contacto del gel O/W autoemulsionante con el agua. Es decir, si el gel (G) se pone en contacto con agua adicional, la fase aceite se emulsiona por sí sola, algunas veces después de un período de iniciación que dura como máximo algunos minutos en forma de pequeños fragmentos, que tienen un tamaño medio aprox. entre 100 nm y 10 micras, con preferencia entre 200 nm y 5 micras, con preferencia especial entre 300 nm y 1,5 micras y con preferencia muy especial un tamaño inferior a una micra, sin necesidad de agitar ni de acción mecánica alguna, en un tiempo comprendido entre unos pocos minutos y varias horas. La emulsión espontánea conduce a emulsiones O/W estables.

10 El contenido de fase aceite en la nanodispersión (C) se sitúa entre el 0,1 y el 70 % en peso, con preferencia entre el 5 y el 60 % y con preferencia especial entre el 10 y el 50 % en peso.

15 Son especialmente apropiadas las mezclas de tensioactivo (I) más (N) con proporciones ponderales entre (I) y (N) comprendidas entre 0,01 a 3 y 3 a 0,01. Pero en cada caso solamente deberá haber un tensioactivo (I) o (N), pero en el concentrado de emulsionante (A) puede utilizarse con preferencia una combinación de (I) y (N). Cuando se emplean diversos tipos de tensioactivos se consiguen nanodispersiones más estables y además tamaños de partícula más pequeños.

20 Son especialmente apropiados los tensioactivos no iónicos o las combinaciones de tensioactivos de un equilibrio hidrófilo-lipófilo HLB (calculado según Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 311-326, 1949) mayor o igual a 10, tanto si se emplean a título individual, como si se emplea con preferencia en combinación con un tensioactivo iónico.

25 Son también apropiados los tensioactivos no iónicos que tienen una polaridad especialmente alta, incluso cuando se emplean en (A) a título individual, por ejemplo los diamidaetoxilatos basados en diamidas C12/C14 o C8/C10 que tengan por lo menos 30 unidades etilenglicol.

A continuación se ilustran algunos ejemplos de tensioactivos apropiados.

30 Los tensioactivos no iónicos idóneos abarcan:

tensioactivos terminados en un resto alcohol, p.ej.:

35 (1.a) alcoxilatos de C₁ a C₄, incluidas sus mezclas, de alcoholes de C₁₀ a C₂₂ saturados, de mono- a triinsaturados, lineales o ramificados, en especial los etoxilatos de alcoholes grasos de C₁₂ a C₁₈, alcoholes de lanolina etoxilados, éteres de polietilenglicol de la fórmula general R-O-(CH₂-CH₂-O)_n-R', p.ej. etoxilatos de alcoholes grasos del grupo de productos polietoxilados o polipropoxilados o polietoxilados y polipropoxilados, que abarcan los monoalcoholes, por ejemplo los alcoholes estearílicos etoxilados, alcoholes cetílicos, alcoholes cetilestearílicos y otros poliglicoles, por ejemplo los copolímeros de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno y los alcoholes polivinílicos así como los ésteres de sorbita etoxilados, etoxilatos de colesterol o alquilpoliglicósidos con grados de polimerización mayor que 1 y los derivados de la N-alquilpirrolidona.

45 (1.b) propoxilatos de alcoholes grasos de la fórmula general R-O-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-H, polipropilenglicoléteres de la fórmula general R-O-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-R', alcoholes de lanolina propoxilados, propoxilatos de ácidos grasos esterificados R-COO-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-R', propoxilatos de ácidos grasos esterificados de la fórmula general R-COO-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-C(O)-R', propoxilatos de ácidos grasos de la fórmula general R-COO-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-H, ésteres de ácidos grasos de polipropilenglicolglicerina, ésteres de sorbita propoxilados, propoxilatos de colesterol, triglicéridos propoxilados, ácidos alquiletercarboxílicos de la fórmula general R-O-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-CH₂-COOH, etoxilatos(X)/propoxilatos(Y) de alcoholes grasos de la fórmula general R-O-X_n-Y_m-H, polipropileno(Y)/etilen(X)glicol-éteres de la fórmula general R-O-X_n-Y_m-R', propoxilatos(Y)/etoxilatos(X) de ácidos grasos esterificados de la fórmula general R-COO-X_n-Y_m-R' y/o etoxilatos(X)/propoxilatos(Y) de ácidos grasos de la fórmula general R-COO-X_n-Y_m-H (X,Y en sucesión estadística o en estructura de bloques en cualquier orden).

55 (1.c) ésteres de monoglicerina de ácidos alcanocarboxílicos de una longitud de cadena de 8 a 32, en especial de 12 a 18 átomos de C, saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar, ésteres de diglicerina de ácidos alcanocarboxílicos de una longitud de cadena de 8 a 32, en especial de 12 a 18 átomos de C, saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar, ésteres de triglicerina a decaglicerina de ácidos alcanocarboxílicos de una longitud de cadena de 8 a 32, en especial de 12 a 18 átomos de C, saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar, éteres de di-, de triglicerina a decaglicerina de alcoholes de una longitud de cadena de 8 a 32, en especial de 12 a 18 átomos de C, saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar, ésteres de propilenglicol de ácidos alcanocarboxílicos de una longitud de cadena de 8 a 32, en especial de 12 a 18 átomos de C, saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar, así como ésteres de sorbita de ácidos alcanocarboxílicos de una longitud de cadena de 8 a 32, en especial de 12 a 18 átomos de C, saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar. Los ejemplos concretos de este grupo son el monoestearato de glicerilo, monoisoestearato de glicerilo, monomiristato de glicerilo, monooleato de glicerilo, monoestearato de diglicerilo, monoisoestearato de diglicerilo, monoestearato de propilenglicol, monoisoestearato de propilenglicol,

monocaprilato de propilenglicol, monolaurato de propilenglicol, monoisoestearato de sorbita, monolaurato de sorbita, monocaprilato de sorbita, monoisooleato de sorbita, diestearato de sacarosa, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol araquidílico, alcohol behenílico, alcohol isobehenílico, alcohol selaquílico, alcohol quimílico, polietilenglicol-2-esteariléter (Esteareth-2), monolaurato de glicerilo, monocaprinato de glicerilo, monocaprilato de glicerilo, alquilfenolpoliglicoléter (p.ej. Triton X), mono- y diéster de glicerilo de los ácidos carboxílicos de Guerbet de C12 a C32, con preferencia de C12 a C24, derivados de azúcar (ésteres y/o éteres de glucosa, sacarosa y otros azúcares), productos de condensación de alcoholes alifáticos de 8 a 18 átomos de carbono, de configuración de cadena lineal o de cadena ramificada, con óxido de etileno, p.ej. un producto de condensación de alcoholes de coco con óxido de etileno que lleva de 10 a 30 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol de coco, en el que la fracción de alcoholes de coco tiene de 10 a 14 átomos de carbono.

(1.d) tensioactivos alquilpolisacárido (APS) (por ejemplo alquilpoliglicósidos), eventualmente puede estar presente un grupo poli(óxido de alquileo), que sirve de engarce entre los restos hidrófobos y los hidrófilos; y el grupo alquilo de C8 a C32, con preferencia de C8 a C18, (es decir, el resto hidrófobo) puede ser saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar y sin sustituir o sustituido (por ejemplo con grupos hidroxilo o anillos cíclicos),

(1.e) ésteres grasos de polietilenglicol(PEG)-glicerilo, como los de la fórmula $R(O)OCH_2CH(OH)CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$, en la que n tiene en promedio un valor de 5 a 200, con preferencia de 20 a 100 y R significa un hidrocarburo alifático de 8 a 20 átomos de carbono, p.ej. el laurato de polietilenglicol(20)glicerilo, laurato de polietilenglicol(21)glicerilo, laurato de polietilenglicol(22)glicerilo, laurato de polietilenglicol(23)glicerilo, caprato/caprinato de polietilenglicol(6)-glicerilo, oleato de polietilenglicol(20)glicerilo, isoestearato de polietilenglicol(20)glicerilo y/u oleato/cocoato de polietilenglicol(18)glicerilo,

(1.f) derivados de colesterol etoxilados, por ejemplo el éter de polietilenglicol(30)colesterilo, o también el polietilenglicol (25)esterol de soja.

(1.g) triglicéridos etoxilados, por ejemplo los glicéridos de polietilenglicol-enotera (onagra) y los glicéridos de polietilenglicol-aceite de coco, -aceite de soja, -aceite de babassú y -aceite de almendra.

(1.h) ésteres de sorbita del grupo del monolaurato de polietilenglicol(20)sorbita, monoestearato de polietilenglicol(20)sorbita, monoisoestearato de polietilenglicol(20)sorbita, monopalmitato polietilenglicol(20)sorbita y/o monooleato de polietilenglicol(20)sorbita.

(2) tensioactivos terminados en ácidos carboxílicos, p.ej.:

(2.a) alcoxilatos de C2 a C4, incluidas sus mezclas, de glicéridos de ácidos monograsos y digrasos, de etoxilatos de ácidos grasos de la fórmula general $R-COO-(-CH_2-CH_2-O-)_n-H$, etoxilatos de ácidos grasos eterificados de la fórmula general $R-COO-(-CH_2-CH_2-O-)_n-R'$, etoxilatos de ácidos grasos esterificados de la fórmula general $R-COO-(-CH_2-CH_2-O-)_n-C(O)-R'$, ésteres parciales de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos alcoholes polihídricos y sus derivados etoxilados, por ejemplo los ésteres de ácidos grasos de polietilenglicolglicerina, éteres de estearilo y polietilenglicol que llevan de 12 a 20 unidades polietilenglicol, éteres de isoestearilo y polietilenglicol que llevan de 12 a 20 unidades polietilenglicol, oleatos de polietilenglicol que llevan de 12 a 20 unidades polietilenglicol, monoestearatos de glicerilo, estearatos de sorbita, citratos de glicerilestearilo, estearatos de sucrosa, triglicéridos etoxilados, ésteres de ácidos grasos de polioxietenosorbita, amidas de ácidos grasos, alcanolamidas de ácidos grasos, propoxilatos de ácidos grasos eterificados de la fórmula general $R-COO-(-CH_2-CH(CH_3)-O-)_n-R'$, propoxilatos de ácidos grasos esterificados de la fórmula general $R-COO-(-CH_2-CH(CH_3)-O-)_n-C(O)-R'$ y

(2.b) ácidos alquiletercarboxílicos de las fórmulas generales $R-O-(-CH_2-CH_2-O-)_n-CH_2COOH$ y $R-O-(CH_2CH_2(CH_3)-O-)_n-CH_2COOH$, en las que n o el grado de alcoxilación adopta en cada caso en promedio un valor entre 5 y 30, en especial entre 8 y 18. Son también apropiados los éteres alcoxilados mixtos de ácidos carboxílicos de la fórmula general $R-O-(-CH_2-CH_2-O-)_n-(-CH_2-CH_2-(CH_3)-O-)_m-CH_2-COOH$, en la que n y m o el grado de alcoxilación adopta en cada caso un valor entre 5 y 30, en especial entre 8 y 18. R es lineal o ramificado, saturado o como máximo triinsaturado y tiene de C8 a C32, con preferencia de C8 a C18. Para la neutralización se emplean con preferencia hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos o alcanolaminas.

(3) tensioactivos con otras propiedades, p.ej.:

(3.a) condensados de poli(óxido de etileno) y alquilfenoles, que son p.ej. productos de condensación de alquilfenoles, cuyo grupo alquilo tiene de 6 a 20 átomos de carbono en configuración lineal o ramificada, con óxido de etileno, dicho óxido de etileno está presente en cantidades comprendidas entre 10 y 60 moles de óxido de etileno por cada mol de alquilfenol,

(3.b) productos de condensación (estructura de bloques o distribuidos estadísticamente) de óxido de etileno con el producto de reacción de óxido de propileno con etilenodiaminas; son también idóneos los alcoxilatos de N,N'-diacilalquilenodiamina, aminoras grasas etoxiladas y N-acilamidas alcoxiladas, por ejemplo también los alcoxilatos de N-acil-N-alquilamida,

(3.c) los óxidos de amina terciaria de cadena larga de la fórmula $[RR'R''N-O]$, en la que R significa un resto alquilo, alqueno o monohidroalquilo que contiene de 8 a 18 átomos de carbono, de 0 a 10 unidades óxido de etileno y de 0 a 1 unidades glicerilo y R' y R'' significan restos de 1 a 3 átomos de carbono que llevan 0 ó 1 grupos hidroxilo, p.ej. los restos metilo, etilo, propilo, hidroxietilo y/o hidroxipropilo,

(3.d) los óxidos de fosfina terciaria de cadena larga de la fórmula $[RR'R''P-O]$, en la que R significa un resto alquilo, alqueno o monohidroalquilo que contiene de 8 a 18 átomos de carbono, de 0 a 10 unidades óxido de etileno y de 0 a 1 unidades glicerilo y R' y R'' significan en cada caso restos alquilo o monohidroalquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono y

(3.e) sulfóxidos de dialquilo de cadena larga, que contienen un resto alquilo o hidroalquilo de cadena corta de 1 a 3 átomos de carbono (normalmente el metilo) y una cadena larga hidrófoba, que contiene restos alquilo, alqueno, hidroalquilo o cetoalquilo de 8 a 20 átomos de carbono, de 0 a 10 unidades óxido de etileno y de 0 a 1 unidades glicerilo,

(3.f) tensioactivos "gemini" no iónicos, también llamados tensioactivos dímeros o gemelos, caracterizados porque dos unidades de tensioactivo formadas cada una de ellas por un grupo hidrófobo y un grupo hidrófilo están unidas entre sí por un espaciador próximo al grupo hidrófilo. Son especialmente apropiados por ejemplo los N,N'-alcoxilatos de N,N'-dialquilo,

(3.g) ésteres de ácidos grasos y sorbita, ésteres de ácidos grasos y polioxietileno-sorbita, amidas de ácidos lactobiónicos, gluconamidas, N-metilgluconamidas con un resto alquilo de C6 a C32, con preferencia de C8 a C18, lineal o ramificado, saturado o insaturado,

(3.h) en combinación con un tensioactivo aniónico muy polar, por ejemplo un alquiletersulfato o alquilsulfato o un sulfosuccinato de cadena corta, pueden utilizarse también alcoholes grasos de cadena corta, con preferencia ramificados, que tengan restos de C6 a C15, con preferencia especial de C8 a C13. Son muy especialmente indicados los alcoholes, que se suministran con los nombres comerciales de Safol 23, Marlipal 013, Isalchem 123 e Isalchem 125, también el Marlipal 031.

Son particularmente apropiados (nombres INCI) Sodium Laureth-Sulfate, MIPA- y TIPA-Laureth Sulfate en cada caso con 2 unidades etilenglicol así como los compuestos análogos provistos de 3 unidades etilenglicol.

Otra peculiaridad en combinación con los tensioactivos aniónicos muy polares (descritos previamente) es la formada por los alcohol-lactatos de oxo-alcoholes con preferencia monorramificados, por ejemplo el lactato de alquilo C12 - C13 (nombre INCI) Cosmacol ELI. Es también adecuado el compuesto análogo C12-C15.

Tensioactivos aniónicos

(1) ácidos grasos de 8 a 30 átomos de carbono, mono- y diésteres de glicerina de ácidos alcanocarboxílicos de una longitud de cadena de 8 a 32, en especial de 12 a 18 átomos de C, saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar; ésteres de diglicerina de ácidos alcanocarboxílicos de una longitud de cadena de 8 a 32, en especial de 12 a 18 átomos de C, saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar; éteres de monoglicerina de alcoholes de una longitud de cadena de 8 a 32, en especial de 12 a 18 átomos de C, saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar; éteres de diglicerina de alcoholes de una longitud de cadena de 8 a 32, en especial de 12 a 18 átomos de C, saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar; ésteres de propilenglicol de ácidos alcanocarboxílicos de una longitud de cadena de 8 a 32, en especial de 12 a 18 átomos de C, saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar; y ésteres de sorbita de ácidos alcanocarboxílicos de una longitud de cadena de 8 a 32, en especial de 12 a 18 átomos de C, saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar, que se han esterificado total o parcialmente con ácidos láctico, cítrico o tartárico y además pueden estar parcialmente neutralizados (Imwitor 380, 375, 377, 372 P). Se cuentan también entre ellos los ácidos oligo- o policarboxílicos no totalmente esterificados, entre ellos se cuentan también los ácidos frutales (ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico y ácido málico) con sus mono- o diésteres de alcoholes grasos de C6 a C40 lineales o ramificados, saturados, mono- o poliinsaturados, cuyos grupos ácidos carboxílicos restantes se han neutralizado seguidamente. Para la neutralización se emplean con preferencia los cationes de sodio, potasio, monoetanolamonio y monoisopropanolamonio. Pertenecen también a ellos el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido maleico y el ácido fumárico.

(2) alquiletersulfatos o los ácidos de los que derivan dichos sulfatos de la fórmula general $R-O-(C_2H_4O)_x(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-SO_3-H$ y alquil- y alquiletersulfatos de las fórmulas correspondientes $ROSO_3M$ y $RO(C_2H_4O)_xSO_3M$, en las que R significa alquilo de unos 8 a 32, con preferencia de 12 a 18 átomos de carbono y puede ser lineal o de mono- a poliinsaturado, x es un número de 1 a 10 y M significa un catión, por ejemplo amonio, alcanolaminas (p.ej. trietanolamina, mono- y trietanol-amina y mono- y triisopropanolamina), cationes metálicos monovalentes (sodio y potasio) y cationes metálicos polivalentes (magnesio y calcio). Los alquiletersulfatos se obtienen normalmente como productos de condensación de óxido de etileno y alcoholes monovalentes de 8 a 24 átomos de carbono. Los alcoholes pueden derivarse de grasas, p.ej. aceite de coco o sebo, o pueden ser sintéticos. Aquí son preferidos el

alcohol laurílico y los alcoholes de cadena lineal, que derivan del aceite de coco, también los oxoalcoholes de C12-C13, de cadena monorramificada y de cadena alquilo C13 basadas en la trimerización del buteno o en la tetramerización del propeno. Semejantes alcoholes se hacen reaccionar con 0 - 10 y en especial 3 porciones molares de óxido de etileno, y se sulfata y neutraliza la mezcla resultante de compuestos moleculares por ejemplo con un promedio de 3 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol. Los ejemplos concretos de alquiletersulfatos son las sales sódica y amónica del cocoalquiltrietilenglicoletersulfato, seboalquiltrietilenglicoletersulfato y seboalquilhexaoxietilenosulfato o de succinatos, p.ej. el N-octadecilsulfosuccinato disódico, laurilsulfosuccinato disódico, laurilsulfosuccinato diamónico, N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecilsulfosuccinato tetrasódico, o los ésteres de diamilo del ácido sodioisulfosuccínico, los ésteres de dihexilo del ácido sodiosulfosuccínico y los ésteres de dioctilo del ácido sodiosulfosuccínico.

Otros alquiletersulfatos preferidos son aquellos que están formados por una mezcla de compuestos individuales, dicha mezcla tiene en promedio una longitud de cadena alquilo de 10 a 18, con preferencia de 12 a 16 átomos de carbono y en promedio un grado de etoxilación de 1 a 10, con preferencia de 1 a 4 moles de óxido de etileno. Los ejemplos son el laurethsulfato amónico, laurethsulfato de trietilamina, laurethsulfato de trietanolamina, laurethsulfato de monoetanolamina, laurethsulfato de dietanolamina, sodiosulfato de lauromonoglicérido, laurethsulfato sódico, laurilsulfato potásico, laurethsulfato potásico, laurilsarcosinato sódico, lauroilsarcosinato sódico, laurilsarcosina, cocoilsarcosina, cocoilsulfato amónico, lauroilsulfato amónico, cocoilsulfato sódico, lauroilsulfato sódico, cocoilsulfato potásico, laurilsulfato de trietanolamina, laurilsulfato de triisopropilo, cocoilsulfato de monoetanolamina, laurilsulfato de monoetanolamina, tridecibencenosulfonato sódico y dodecibencenosulfonato sódico y laurethsulfato sódico, así como la monoetanolamina sódica y potásica, las sales de monoisopropanolamina de los ácidos de Guerbet de C12 a C32 (que no generan fases cristalinas líquida y pueden utilizarse solos). Es preferido no utilizar los alquilsulfatos.

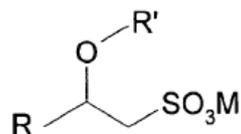
(3) otros tensioactivos aniónicos apropiados son las sales solubles en agua de productos de reacción orgánicos del ácido sulfúrico (sulfonatos) de la fórmula general $[R'-SO_3-M]$, en la que R' se elige entre el grupo formado por restos hidrocarburo alifáticos saturados, lineales o ramificados, de 8 a 24, con preferencia de 10 a 18 átomos de carbono y en la que M es un catión. Los ejemplos de semejantes tensioactivos son las sales de un producto de reacción orgánico del ácido sulfúrico obtenido a partir de un hidrocarburo de la serie del metano, incluidas las iso-, neo- y n-parafinas de 8 a 24 átomos de carbono, con preferencia de 12 a 18 átomos de carbono, y un agente sulfonante, p.ej. el SO_3 , H_2SO_4 , óleum (ácido sulfúrico fumante) con arreglo a procedimientos de sulfonación ya conocidos, incluidos el blanqueo y la hidrólisis. Son preferidas las n-parafinas C_{10-18} de metales alcalinos o amónicas sulfonadas.

(4) otros tensioactivos aniónicos apropiados son los productos de reacción de ácidos grasos, esterificados con ácido isotiónico y neutralizados con hidróxido sódico, dichos ácidos grasos se derivan por ejemplo del aceite de coco; las sales sódica y potásica de las amidas de ácidos grasos de la metiltaurida, en las que los ácidos grasos se derivan por ejemplo del aceite de coco.

(5) ésteres de los ácidos mono-, di- y trialquilsulfónicos y sus alcoxilatos (etoxilatos, propoxilatos y variantes mixtas).

(6) sulfonatos de olefina que llevan de 10 a 24 átomos de carbono, formados por sulfonación de alfa-olefinas con trióxido de azufre no complejado, en tal caso la mezcla reaccionante del ácido se neutraliza de tal manera que las sulfonas eventualmente generadas se hidrolizan con formación de los correspondientes hidroxialcanosulfonatos. Las alfa-olefinas, de las que se derivan los sulfonatos de olefina, son con preferencia mono-olefinas de cadena lineal que tienen de 12 a 24 átomos de carbono, en especial de 14 a 16 átomos de carbono. Además de los alquenosulfonatos auténticos y una porción de hidroxialcanosulfonatos, los sulfonatos de olefina pueden contener pequeñas cantidades de otros materiales, por ejemplo de alquenosulfonato, lo cual dependerá de las condiciones de reacción, de la proporción entre los reactivos, de la naturaleza de las olefinas de partida y de las impurezas existentes en el material de partida olefina y de las reacciones secundarias que puedan producirse durante el proceso de sulfonación.

(7) otro grupo de tensioactivos aniónicos es el formado por los beta-alquiloalcanosulfonatos. Estos tensioactivos tienen la fórmula siguiente:



en la que R significa un grupo alquilo de cadena lineal, de 6 a 20 átomos de carbono, R' es un grupo alquilo inferior de 1 (preferido) a 3 átomos de carbono y M es un catión soluble en agua, que ya se ha descrito previamente. Como ácido alquiletercarboxílico etoxilado o sus sales puede utilizarse el laureth-11-carboxilato sódico.

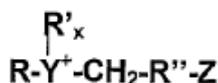
(8) otro grupo apropiado de tensioactivos aniónicos es el formado por los tensioactivos "geminis" aniónicos, que están caracterizados porque dos uniones de tensioactivo, formadas cada una de ella por un grupo hidrófobo y un grupo hidrófilo, están unidas entre sí por un espaciador en la proximidad del grupo hidrófilo. En las patentes DE 19943668 y DE 19505368 se describen con detalle los tensioactivos "geminis" especialmente apropiados. Son muy

especialmente indicados los derivados de los alquilenos-N,N'-diacil-N,N'-dialcoxilatos sulfatados, carboximetilados y/o fosfatados y después neutralizados, así como los diacileno-N,N'-dialquil-N,N'-dialcoxilatos.

Tensioactivos anfóteros y bipolares (zwitteriónicos)

5 Como tensioactivos anfóteros apropiados cabe mencionar los ácidos alquilaminoalcanocarboxílicos, las betaínas, sulfobetaínas y los derivados de imidazolina. Los tensioactivos anfóteros incluyen también a los derivados de aminas alifáticas secundarias y terciarias, cuyo resto alifático es lineal o ramificado y en las que uno de los sustituyentes alifáticos contiene de 8 a 18 átomos de carbono y un grupo, que confiere la solubilidad en agua, contiene un resto aniónico, p.ej. carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato. Son también apropiados los alquilamidoanfoacetatos, alquilamidoanfodiacetatos. Los tensioactivos bipolares o zwitteriónicos, que incluyen a los derivados de compuestos de amonio, fosfonio y sulfonio cuaternarios alifáticos, en los que los restos alifáticos pueden ser lineales o ramificados y en los que uno de los sustituyentes alifáticos tiene de 8 a 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo aniónico, p.ej. carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato. La fórmula general de estos compuestos es:

15



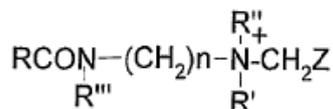
en la que R significa un resto alquilo, alqueniolo o hidroxialquilo de 8 a 18 átomos de carbono, que contiene de 0 a 10 grupos óxido de etileno y de 0 a 1 unidades glicerilo; Y se elige entre el grupo formado por átomos de nitrógeno, fósforo y azufre; R' significa un grupo alquilo o monohidroxialquilo de 1 a 3 átomos de carbono; x es el número 1 cuando Y es un átomo de azufre y el número 2 cuando Y es un átomo de nitrógeno o de fósforo; R'' es un resto alqueniolo o hidroxialqueniolo de 1 a 4 átomos de carbono; Z es un resto elegido entre el grupo formado por los aniones carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato y fosfato.

25 Los ejemplos de tensioactivos anfóteros y bipolares incluyen también a la sultaína y la amidosultaína. La sultaína y la amidosultaína son tensioactivos que intensifican la espumación, son suaves si entran en contacto con los ojos y pueden utilizarse sustituyente una parte de los tensioactivos aniónicos. Las sultaínas, incluidas las amidosultaínas, abarcan p.ej. la cocodimetilpropilsultaína, estearildimetilpropilsultaína, lauril-bis-(2-hidroxi-etil)propilsultaína y las amidosultaínas, p.ej. la cocoamidodimetilpropilsultaína, estearilamidodimetilpropilsultaína, laurilamidobis-(2-hidroxi-etil)propilsultaína. Son preferidas las amidohidroxisultaínas, por ejemplo las (hidrocarbilo C₁₂-C₁₈)-amidopropilhidroxisultaínas, en especial las (hidrocarbilo C₁₂-C₁₄)-amidopropilhidroxisultaínas, p.ej. la laurilamidopropilhidroxisultaína y las cocamidopropilhidroxisultaínas.

35 Otros tensioactivos anfóteros apropiados son los aminoalcanoatos de la fórmula R-NH(CH₂)_nCOOM, los iminodialcanoatos de la fórmula R-N[(CH₂)_mCOOM]₂ y sus mezclas; en ellas n y m son números de 1 a 4, R significa alquilo o alqueniolo C₈-C₂₂ y M significa hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio o alcanolamónio.

Los ejemplos de aminoalcanoatos idóneos incluyen a los n-alquilaminopropionatos y n-alquiliminodipropionatos, de ellos son ejemplos el ácido N-lauril-beta-aminopropiónico o sus sales y el ácido N-lauril-beta-imino-dipropiónico o sus sales. Otros tensioactivos anfóteros apropiados se caracterizan por la fórmula:

40

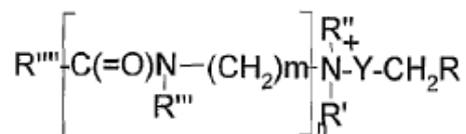


45 en la que R significa alquilo o alqueniolo de C₈ a C₂₂, con preferencia C₁₂-C₁₆, R' es hidrógeno o CH₂CO₂M, R'' es CH₂CH₂OH o CH₂CH₂OCH₂CH₂COOM, R''' es hidrógeno, CH₂CH₂OH o CH₂CH₂OCH₂CH₂COOM, Z es CO₂M o CH₂CO₂M, n es el número 2 ó 3, con preferencia el 2, M es hidrógeno o un catión, por ejemplo de metal alcalino (p.ej. litio, sodio, potasio), de metal alcalinotérreo (berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario) o amonio.

50 Los ejemplos de tensioactivos de la fórmula anterior son los monocarboxilatos y dicarboxilatos. Los ejemplos idóneos incluyen al cocoanfocarboxipropionato, ácido cocoanfocarboxipropiónico, cocoanfocarboxiglicinato (denominado también como alternativa cocoanfodiacetato) y cocoanfocacetato.

55 Los tensioactivos anfóteros que son productos comerciales incluyen a aquellos que se suministran con los nombres comerciales de MIRANOL C2M CONC. N.P., MIRANOL C2M CONC. O.P., MIRANOL C2M SF, MIRANOL CM SPECIAL (Miranol, Inc.); ALKATERIC 2CIB (Alkaril Chemicals); AMPHOTERGE W-2 (Lonza, Inc.); MONATERIC CDX-38, MONATERIC CSH-32 (Mona Industries); REWOTERIC AM-2C (Rewo Chemical Group) y SCHERCOTERIC MS-2 (Scher Chemicals).

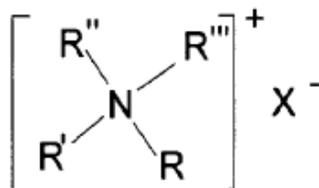
Los tensioactivos (de betaína) bipolares idóneos son p.ej. los que se representan mediante la fórmula siguiente:



en la que

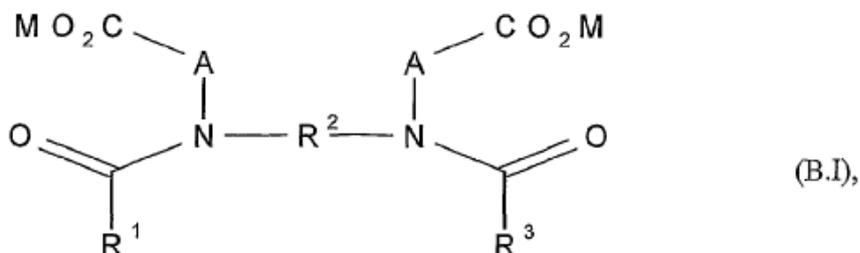
- 5 R es COOM o CH(OH)-CH₂SO₃M y
 R' es un alquilo inferior o hidroxialquilo,
 R'' es un alquilo inferior o hidroxialquilo,
 R''' es un representante elegido entre el grupo formado por hidrógeno y alquilo inferior,
 R'''' es un alquilo o alqueno superior,
 10 Y es un alquilo inferior, con preferencia metilo,
 m es un número entero de 2 a 7, con preferencia de 2 a 3,
 n es el número entero 1 ó 0 y
 M es hidrógeno o un catión ya descrito previamente, p.ej. de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio.
- 15 Los términos "alquilo inferior" o "hidroxialquilo" indican restos hidrocarburo alifáticos saturados, lineales o ramificados y restos hidrocarburos sustituidos que tienen de una a aprox. tres átomos de carbono, por ejemplo el metilo, etilo, propilo, isopropilo, hidroxipropilo, hidroxietilo y similares. El término "alquilo o alqueno superior" indica restos hidrocarburo alifático saturado (es decir, "alquilo superior") o insaturado (es decir, "alqueno inferior"), lineales o ramificados, que tienen de ocho a 20 átomos de carbono, por ejemplo el laurilo, cetilo, estearilo, oleilo.
- 20 El término "alquilo o alqueno superior" incluye las mezclas de restos, que pueden contener uno o varios enlaces intercalados, por ejemplo enlaces éter o poliéter, o sustituyentes no funcionales, por ejemplo restos hidroxilo o halógeno, pero se conserva el resto que tiene el carácter hidrófobo.
- 25 Los ejemplos de tensioactivos de betaína de la fórmula anterior, en la que n es el número cero, incluyen las alquilbetaínas, como la cocodimetilcarboximetilbetaína, laurildimetilcarboximetilbetaína, laurildimetil-alfa-carboxietilbetaína, cetildimetilcarboximetilbetaína, lauril-bis-(2-hidroxietilo)carboximetilbetaína, estearil-bis(2-hidroxipropil)carboximetil-betaína, oleildimetil-gamma-carboxipropilbetaína, lauril-bis(2-hidroxipropil)-alfa-carboxietilbetaína. Las sulfobetaínas pueden representarse por la cocodimilsulfopropilbetaína, estearildimilsulfopropilbetaína y lauril-bis(2-hidroxietil)-sulfopropilbetaína.
- 30 Los ejemplos específicos son las amidobetaínas y amidosulfobetaínas que abarcan las amidocarboxibetaínas, por ejemplo la cocoamidodimetilcarboximetilbetaína, laurilamidodimetilcarboximetilbetaína, cetilamidodimetilcarboximetil-betaína, laurilamido-bis-(2-hidroxietilo)carboximetilbetaína y cocoamido-bis-(2-hidroxietil)carboxi-metilbetaína.
- 35 Las amidosulfobetaínas pueden representarse por la cocoamidodimilsulfopropilbetaína, estearilamidodimilsulfopropil-betaína y laurilamido-bis(2-hidroxietil)sulfopropilbetaína.
- 40 A continuación se presentan algunos ejemplos de tensioactivos catiónicos idóneos.

Se mencionan p.ej. los compuestos de amonio cuaternario que se ajustan a la fórmula general:



- 45 en la que R, R', R'' y R''' significan con independencia un resto alifático de 1 a 22 átomos de carbono, o un resto aromático, alcoxi, polioxialquileo, alquilamido, hidroxialquilo, arilo o alquilarilo de hasta 32 átomos de carbono y X es un anión que puede formar sales, por ejemplo un halógeno (por ejemplo cloruro, bromuro), acetato, citrato, lactato, glicolato, fosfato, nitrato, sulfato, metosulfato y alquilsulfato. Los restos alifáticos, además de los átomos de carbono y de hidrógeno, pueden contener grupos éter y de otro tipo, por ejemplo grupos amino. Los restos alifáticos de cadena larga, p.ej. con 12 átomos de carbono o más, pueden ser saturados o insaturados. Es preferido que R, R', R'' y R''' con independencia entre sí sean alquilo de C₁ a C₂₂. Son preferidos en especial los compuestos de este tipo que tienen dos cadenas alquilo largas y dos cadenas alquilo cortas, o una cadena alquilo larga y tres cadenas alquilo cortas.

B.I Tensioactivos "gemini" de la fórmula general (B.I) similares a los documentos DE 19622612 o JP-A 10-175934



5

en esta fórmula los sustituyentes tienen los significados siguientes:

R¹, R³ significan alquilo de C₅ a C₂₅, ramificado o sin ramificar, incluso insaturado;

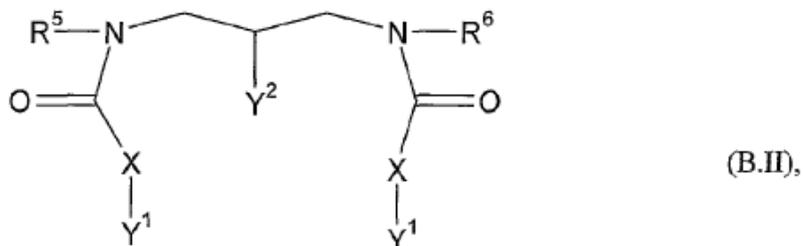
R² significa alquilenos de C₁ a C₁₂;

A significa CHR⁴, CH₂, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈;

10 R⁴ es el resto de un ácido aminocarboxílico y

M es un metal alcalino, (alquil)amonio, alcanolamonio, H o 1/2 metal alcalinotérreo.

B.II Tensioactivos "gemini" de la fórmula general (B.II) similares al documento EP 0 708 079



15

en esta fórmula los sustituyentes tienen los significados definidos para la fórmula general (B.I) y

R⁵, R⁶ significan alquilo de C₆ a C₃₆, ramificado o sin ramificar, incluso insaturado;

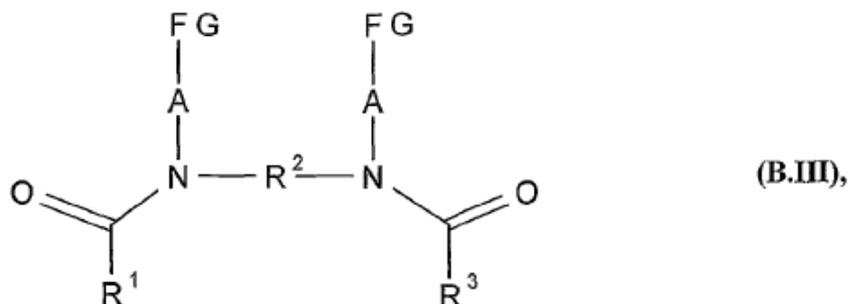
18 X es un resto alquilenos o alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, que puede estar sustituido por un grupo hidroxilo o por un grupo ácido sulfónico o por un grupo carboxi;

Y¹ es un grupo sulfonato o un grupo sulfato o un grupo carboxilo e

20 Y² es un grupo hidroxilo, un resto ácido sulfúrico u -O-(CO)X-COOH.

B.III Tensioactivos "gemini" de la fórmula general (B.III) similares al documento JP-A-8-311003

25



30

en esta fórmula los sustituyentes tienen los significados definidos para la fórmula general (B.I) y

FG significa -COOM o -SO₃M.

B.IV Tensioactivos "gemini" de la fórmula general (B.IV) similares al documento JP-A 11-60437

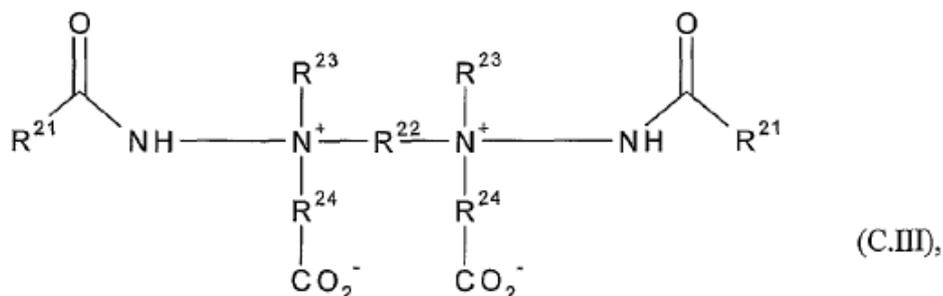
R¹¹ significa alquilo de C₅ a C₂₃, ramificado o sin ramificar, incluso insaturado, sustituido por hidroxilo o perfluorado o es R¹⁴-B-R²;

R¹⁴ significa alquilo de C₁ a C₁₂, ramificado o sin ramificar, incluso insaturado, o sus derivados sustituidos por hidroxilo;

R¹² significa alquileno de C₁ a C₁₂, ramificado o sin ramificar, saturado, eventualmente hasta biinsaturado en posiciones no contiguas, o sus derivados sustituidos por hidroxilo o un grupo amida [-C(O)N(R²)- o N(R⁵)C(O)-], un grupo carboxilo [-C(O)O- u -OC(O)-], un grupo poliéter [-O(R⁶-O)_x-] o R⁹-D¹-R⁹ y

A significa -CR⁶= o -N= con la condición de que si A es -N=, entonces R¹¹ sea R¹⁴-B-R².

C.III Tensioactivos "gemini" de la fórmula general (C.III) similares a los documentos DE 4227391 y DE 19608117



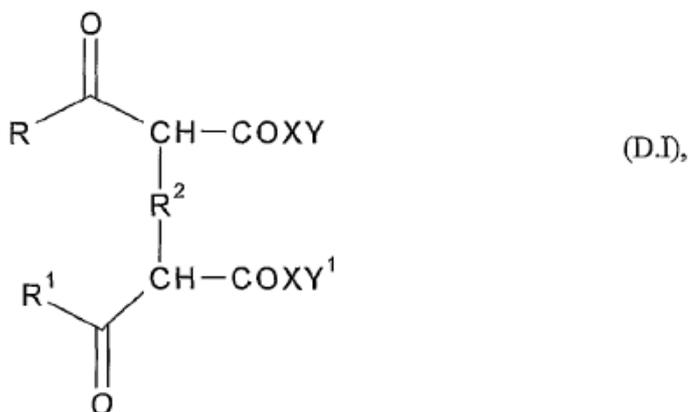
en esta fórmula los sustituyentes tienen los significados definidos para las fórmulas generales (C.I) y (C.II) y

R²¹ significa alquilo de C₅ a C₂₃, ramificado o sin ramificar, incluso insaturado;

R²², R²⁴ significan alquileno de C₁ a C₆;

R²³ significa metilo, etilo, propilo o un grupo poliéter [-O(R⁶-O)_x].

D.I Tensioactivos "gemini" de la fórmula general (D.I) similares a la patente US 5,863,886



en esta fórmula los sustituyentes tienen los significados siguientes:

R, R¹ significan alquilo de C₅ a C₃₀, ramificado o sin ramificar, incluso insaturado, sustituido por hidroxilo o perfluorado;

R² significa alquileno de C₁ a C₁₀, arileno y derivados sustituidos por hidroxilo, un poliéter [-O(R⁴-O)_x-], -S-, -SO₂-, -O-, -S-S-, -O-R⁵-O- o -S-R⁵-S-; significado variable de enlace directo entre los dos carbonos α;

R⁴ significa alquileno de C₂ a C₄;

R⁵ significa alquileno de C₁ a C₁₀, arileno o alquilarileno, -N(R⁶)- o -(NR⁶)-R⁷-(NR⁶)-;

R⁶ significa alquilo de C₁ a C₆;

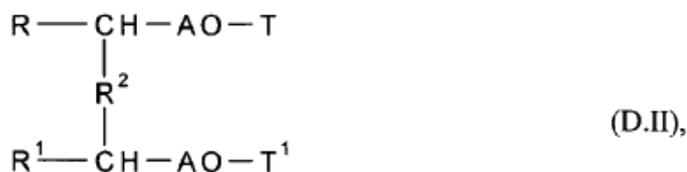
R⁷ significa alquilo de C₁ a C₆, pero R⁷ y R⁶ pueden también formar parte de un anillo heterocíclico;

X significa un poliéter [-O(R⁴-O)_x-], en el que x es un número de 1 a 30, -O-, -NZ;

Z significa alquilo de C₁ a C₁₀, arilo, alquilarilo o H e

Y, Y¹ significan con independencia entre sí H, -CH₂-COOH y sales, un resto hidrocarburo que tiene por lo menos 2 grupos hidroxilo, por ejemplo la eritrosa, treosa, ribosa, arabinosa, xilosa, fructosa, lixosa, alosa, altrosa, glucosa, manosa, galactosa y sus mezclas.

D.II Tensioactivos "gemini" de la fórmula general (D.II)



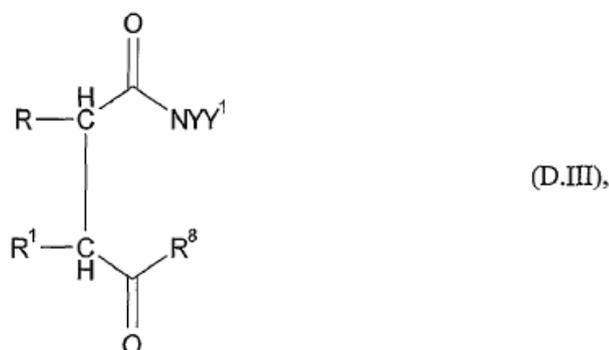
en esta fórmula los sustituyentes tienen los significados definidos para la fórmula general (D.I) y

AO significa -C(O)-, -C(O)-[-(O(R⁴-O)_x]-, -CH₂-[-(O(R⁴-O)_x]-, -CH₂-O-;

5 T, T¹ significan con independencia entre sí -OM, -H, -CH₃, -C₂H₅, -SO₃M, -CH₂COOM, -C₂H₄-COOM, -C₃H₆-SO₃M, -O-P(O)(OM)₂ y

M significa un metal alcalino, 1/2 de metal alcalinotérreo, amonio, mono-, di-, trialcanolamonio o H.

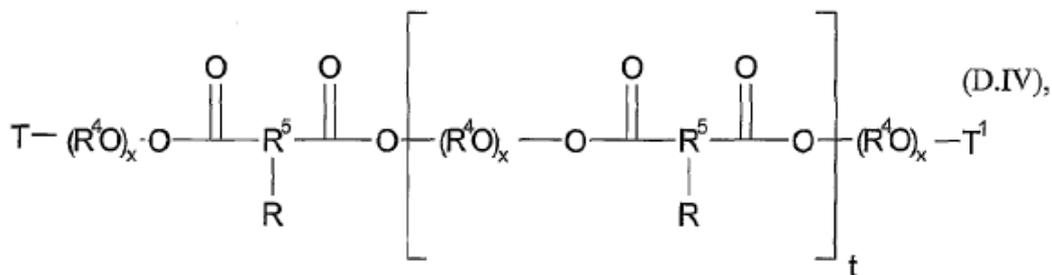
10 D.III Tensioactivos "gemini" de la fórmula general (D.III) similares al documento WO 96/16930



en esta fórmula los sustituyentes tienen los significados definidos para las fórmulas generales (D.I) y (D.II) y

15 RB significa NYY¹, -O(R⁴O)_xH u -O(R⁴O)_x-C(O)-CHR-CHR¹-C(O)NYY¹.

D.IV Tensioactivos "gemini" de la fórmula general (D.IV) similares al documento WO 96/25384



20 en esta fórmula los sustituyentes tienen los significados definidos para las fórmulas generales (D.I), (D.II) y (D.III) y t es un número entero de 1 a 100, con preferencia de 1 a 20, con preferencia especial de 1 a 4.

Fase aceite

25 La fase aceite contiene o está formada por ceras. Las ceras son un grupo de sustancias que se definen por sus propiedades mecánico-físicas. Una mezcla de materiales que contenga la porción de aceite anterior se denomina cera o cera blanda en el sentido de esta invención si a 25°C es blanda y deformable, puede amasarse o es dura y quebradiza y tiene un punto de reblandecimiento superior a 25°C, en especial superior 30°C, en cada caso a presión normal: 1013 mbares).

30 La cera puede ser una cera de parafina de origen petroquímico, ceras montana, una cera de Fischer-Tropsch, una cera de poliolefina o una mezcla de estas ceras y/o un producto de refinado de estas ceras. Los hidrocarburos alifáticos saturados de cadena larga se denominan con frecuencia ceras de parafina. Las ceras de parafina empleadas habitualmente en la industria son productos de refinado del petróleo y están formadas principalmente por mezclas de n- e isoalcanos sólidos por encima de 40°C en diversas proporciones ponderales.

35

Las ceras de parafina que pueden emplearse se subdividen en ceras macro- y microcristalinas. Las ceras macrocristalinas están formadas principalmente por hidrocarburos saturados, de cadena lineal, no ramificados (n-alcenos) y tienen un peso molecular situado aprox. entre 280 y 700 g/mol (el número de átomos de carbono de la cadena se sitúa entre 20 y 50 aprox.). A diferencia de las parafinas macrocristalinas, las parafinas microcristalinas están formadas principalmente por alcanos ramificados (isoalcanos) y por hidrocarburos cíclicos saturados (cicloalcanos). El intervalo de fusión se sitúa entre 60°C y 90°C. Las parafinas microcristalinas pueden obtenerse también por isomerización de las ceras de Fischer-Tropsch.

Son idóneas las ceras naturales de origen animal y vegetal, por ejemplo la cera de abejas y otras ceras de insectos así como la cera de bayas, manteca de butirospermo y/o lanolina. También las ceras vegetales, por ejemplo la cera de carnauba, de candelilla y de mimosa. Las ceras sintéticas o las petroquímicas purificadas, por ejemplo la cera de polietileno y las llamadas ozoqueritas, son también apropiadas. Igualmente son idóneas las ceras de Fischer-Tropsch, alcanos de peso molecular elevado, que se generan durante la síntesis de Fischer-Tropsch y que igualmente se suministran purificados. Son idóneas además las ceras modificadas por oxidación o por transesterificación.

Como limitación aquí se aplica que el punto de reblandecimiento de la fase aceite en conjunto puede ser superior a 25°C, con preferencia entre 30 y 90°C y en los casos, en los que p.ej. pueda trabajarse en aparatos resistentes a la presión, incluso entre 30 y 150°C ó entre 50 y 150°C.

Otras ceras idóneas, a las que se aplica la definición anterior, son las parafinas, los ésteres, también los ésteres mixtos entre siliconas o siliconas funcionalizadas y componentes orgánicos, pero en especial los glicéridos y sus derivados. Las dimeticonas que tienen viscosidades > 0,0001 mPas y también los aceites de silicona muy viscosos, con viscosidades > 60 Pas, pueden procesarse (transformarse) en geles autoemulsionantes sin necesidad de aparatos especiales que generen un gran cizallamiento. Aparte cabe mencionar también los residuos de destilación de la industria petroquímica, las parafinas brutas (Gatsch) y los asfaltos (betunes).

Son especialmente ventajosas las mezclas de ceras naturales o sintéticas con ésteres de punto de fusión elevado, compuestos catiónicos de cadena larga, como el Behentrimmonium Chlorid o Methosulfat (INCI) o los esterquats (ésteres de la trietanolamina o de la N-metil-dietanolamina con ácidos grasos de cadena larga (C18 - C32), que después se cuaternizan con óxido de etileno, cloruro de metileno o sulfato de dimetilo; siliconas con grupos funcionales amino, alcoholes de Guerbet de más de C28, éteres de dialquilo de más de C12, propoxilatos de alcohol de más de C18, porque por mezclado se pueden ajustar específicamente las características superficiales (por ejemplo la polaridad y por tanto la humectabilidad de un recubrimiento de las superficies con cera).

En el supuesto de la fase cera contenga todavía componentes líquidos a 25°C, estos podrán elegirse con ventaja entre el grupo de los aceites polares, por ejemplo entre el grupo de los triglicéridos de ácidos grasos, a saber los triésteres de glicerina de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar, que tienen una longitud de cadena de 8 a 32, en especial de 12 a 18 átomos de C. Los triglicéridos de ácidos grasos pueden elegirse con ventaja entre el grupo de los aceites sintéticos, semisintéticos y naturales, p.ej. los glicéridos de coco, el aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de almendra, aceite de palma, aceite de coco, aceite de ricino, aceite de germen de trigo, aceite de pepita de uva, aceite de cardo, aceite de onagra, aceite de macadamia, aceite de babassú, aceite de zanahoria, aceite de palmiste y otros similares.

Además pueden utilizarse según la invención los ésteres sintéticos de ácidos carboxílicos de C6 a C32, los ácidos hidroxicarboxílicos lineales o ramificados, saturados, de mono- a triinsaturados, con compuestos di-, tri- o polihidroxilados, que pueden saturarse todos ellos con ácidos carboxílicos o solamente una parte de los mismos, pero que por lo menos tienen que reaccionar una vez y no deben presentar ninguna actividad tensioactiva significativa. Aquí son especialmente indicados los aceites MCT (MCT = mid-chain triglyceride), como son los triglicéridos de ácidos caprílico/cáprico o también los dicaprilatos/dicapratos de butilenglicol y las correspondientes variantes del propilenglicol e incluso los ésteres correspondientes del propilen- y del butilenglicol.

Son también idóneos los (INCI) Bis-Diglyceryl-Polyacyl-adipate-1 y -2 y también sus compuestos previos de síntesis de la naturaleza, la lanolina y el aceite de lanolina así como el alcohol de lanolina.

Otros componentes polares ventajosos de aceites pueden elegirse también en el sentido de la presente invención entre el grupo de los ésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar, que tienen una longitud de cadena de 3 a 40 átomos de C y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar, que tienen una longitud de cadena de 3 a 40 átomos de C y entre el grupo de los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y alcoholes saturados y/o insaturados, ramificados y/o sin ramificar, que tienen una longitud de cadena de 3 a 40 átomos de C.

Los aceites de tipo éster pueden elegirse, pues, con ventaja entre el grupo del palmitato de octilo, cocoato de octilo, isoestearato de octilo, dodecilmiristato de octilo, isononanoato de cetearilo, miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, estearato de isopropilo, oleato de isopropilo, estearato de n-butilo, laurato de n-hexilo, oleato de n-decilo, estearato de isoocitilo, estearato de isononilo, isononanoato de isononilo, palmitato de 2-etil-hexilo, laurato de 2-etil-

- 5 hexilo, estearato de 2-etil-hexilo, palmitato de 2-octildodecilo, heptanoato de estearilo, oleato de oleilo, erucato de oleilo, oleato de erucilo, erucato de erucilo, estearato de tridecilo, trimelitato de tridecilo, así como las mezclas sintéticas, semisintéticas y naturales de tales ésteres, p.ej. el aceite de jojoba, los aceites de almendra, naranja, macadamia, babassú, onagra y otros. Los alcoholes de Guerbet de C10 a C36 pueden utilizarse también como componentes polares de aceite.
- 10 Las fases aceite pueden elegirse también con ventaja entre el grupo de los éteres de dialquilo y los carbonatos de dialquilo, son ventajosos p.ej. el éter de dicaprililo (Cetiol OE, Cosmacol OE) y/o el carbonato de dicaprililo, por ejemplo el que la empresa Cognis suministra con el nombre comercial de Cetiol CC.
- 15 El componente aceite puede ser también un diheptanoato de neopentilglicol, un dicaprilato/dicaprato de propilenglicol, un caprílico/cáprico/succinato de diglicerilo, un dicaprilato/dicaprato de butilenglicol, un lactato de alquilo C12/13, un tartrato de di-alquilo C12/13, una triisostearina, un hexacaprilato/hexacaprato de dipentaeritrito, monoisosteato de propilenglicol y/o tricaprilina.
- 20 Son también componentes aceite ventajosos p.ej. el salicilato de butiloctilo (por ejemplo el que la empresa CP Hall suministra con el nombre comercial de Hallbrite BHB), el benzoato de hexadecilo y el benzoato de butiloctilo y sus mezclas (Hallstar AB) y/o el naftalato de dietilhexilo.
- 25 En el sentido de la presente invención puede utilizarse también con ventaja cualquier tipo de mezclas de tales componentes.
- Las fases aceites pueden contener también con ventaja aceites no polares, por ejemplo hidrocarburos ramificados o sin ramificar y ceras, en especial los aceites minerales, la vaselina, el aceite de parafina, el escualano y el escualeno, las poliolefinas, los poliisobutenos hidrogenados y el isohexadecano. Entre las poliolefinas son sustancias preferidas los polidecenos.
- 30 Las fases aceite pueden contener también con ventaja aceites de silicona cíclicos o lineales o pueden estar formadas exclusivamente por tales aceites, pero de todos modos es preferido utilizar además del aceite de silicona o de los aceites de silicona una cantidad adicional de otros componentes de la fase aceite. Los aceites de silicona son compuestos poliméricos sintéticos, en los que los átomos de silicio están unidos mediante átomos de oxígeno. Los poliorganosiloxanos sustituidos por metilo se denominan también polidimetilsiloxanos o dimeticonas (INCI). Las dimeticonas pueden tener diferentes longitudes de cadena o diferentes pesos moleculares. Pueden utilizarse también los llamados Dimethiconole (INCI).
- 35 Son poliorganosiloxanos especialmente ventajosos en el sentido de la presente invención por ejemplo los dimetilpolisiloxanos [poli(dimetilsiloxano)]. Son también ventajosos los fenilmetilpolisiloxanos (INCI: Phenyl Dimethicone, Phenyl Trimethicone), las siliconas cíclicas (decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano), que según INCI se denominan también Cyclomethicone, las siliconas modificadas con grupos amino (INCI: Aminodimethicone) y las ceras de silicona, p.ej. los copolímeros de polisiloxano-polialquileno (INCI: Stearyl Dimethicone y Cetyl Dimethicone) y los dialcoxidimetilpolisiloxanos (Stearoxy Dimethicone y Behenoxy Stearyl Dimethicone).
- 40 Las mezclas de asfaltos de diferentes viscosidades y procedencias (de la industria petroquímica o de fuentes naturales (los llamados asfaltenos) pueden utilizarse también con ventaja. Si tienen puntos de reblandecimiento muy elevados, entonces tendrá que trabajarse con sistemas a presión y por encima de 100°C, pero esto no es una limitación para el uso según la invención. En este caso tendrán que emplearse tensioactivos especialmente resistentes al calor.
- 45 Eventualmente puede ser también ventajoso utilizar ceras, por ejemplo el palmitato de cetilo, como componente lípido único de la fase aceite. La fase aceite se elige con ventaja entre el grupo del isoestearato de 2-etilhexilo, octildodecanol, isononanoato de isotridecilo, isoeicosano, cocoato de 2-etilhexilo, benzoato de alquilo C12-15, triglicéridos de ácidos caprílico-cáprico, éter de dicaprililo, éter de didodecilo, éter de didecilo.
- 50 Pueden utilizarse también los éteres pefluorados, alcoholes pefluorados y ácidos pefluorados y sus derivados, así como las siliconas y silanos derivados con grupos pefluorados, ya sea como componentes exclusivos, ya sea como ingredientes de la fase aceite.
- 55 Pueden utilizarse también con ventaja en la fase aceite o como componentes exclusivos de la fase aceite los ésteres de ácidos hidroxicarboxílicos, son especialmente preferidos los ésteres de ácidos alquilcarboxílicos y benzoico así como del ácido salicílico con alcoholes que tienen de C2 a C40, lineales o ramificados, saturados o insaturados o con mezclas de diversos alcoholes. Son especialmente preferidos los ésteres de alquilo del ácido glicólico, del ácido láctico, del ácido cítrico, del ácido tartárico, del ácido benzoico, del ácido 2-etilhexanoico, del ácido málico, del ácido maleico, del ácido salicílico y del ácido benzoico.
- 60
- 65

La fase aceite puede estar formada además por monómeros, sus polímeros y sus copolímeros, alcohol vinílico y sus ésteres, con preferencia el acetato de vinilo, el cloruro de vinilo, el ácido acrílico y sus ésteres, el ácido metacrílico y sus ésteres, el etileno, las olefinas con doble enlace en posición alfa o central que tienen de C2 a C22, son especialmente indicados el etileno, propileno, butileno, estireno, ciclopentadieno y/o butadieno.

5 La viscosidad la nanoemulsión (C) surgida por dilución del gel autoemulsionante (G) puede controlarse con cualquiera de los hidrocoloides y espesantes habituales.

10 Estos hidrocoloides y espesantes pueden elegirse con ventaja entre el grupo de los espesantes e hidrocoloides orgánicos e inorgánicos. Entre los hidrocoloides orgánicos son idóneos los neutros, aniónicos pero también los catiónicos y anfóteros, habiendo demostrado que son apropiados como hidrocoloides y espesantes para las emulsiones de la invención no solo los polímeros lineales sino también los polímeros cruzados. Entre los inorgánicos son idóneos no solo los espesantes puramente inorgánicos sino también los espesantes e hidrocoloides modificados con restos orgánicos. Por otro lado pueden utilizarse también favorablemente las combinaciones de efecto sinérgico dentro de uno los dos grupos, así como las combinaciones de compuestos pertenecientes a los dos grupos.

20 Como ejemplos cabe mencionar aquí los espesantes asociativos, como son los homo- y/o copolímeros de ácidos acrílico, metacrílico y maleico modificados con restos hidrófobos, los derivados de poliuretano, los derivados de acrilamida, los espesantes no asociativos como son los espesantes hinchables basados en homo- y/o copolímeros de ácidos acrílico, metacrílico y maleico y sus derivados, la celulosa y los derivados de celulosa (carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, la etilhidroxietilcelulosa modificada con restos hidrófobos, la celulosa microcristalina, la goma de celulosa y las mezclas de estas dos últimas en diversas proporciones entre la celulosa microcristalina y la goma de celulosa, la hidroxietilcelulosa modificada con restos hidrófobos), las arcillas (silicatos laminares, esmectita, silicatos de aluminio o silicatos laminares, como la montmorillonita, bentonita, hectorita, atapulgita), también los silicatos de aluminio y magnesio y los derivados orgánicos de arcilla (silicatos de aluminio, bentonita, hectorita modificados con restos orgánicos), también los derivados de ácido silícico (Fumed Silica), las organoceras (derivados de aceite de ricino, organoceras basadas en poliamidas, poliesteramidas y espesantes organometálicos (titanatos y circonatos), en especial en combinación con almidón, y los derivados de celulosa, los derivados de gomas naturales, como son los derivados de la goma guar y del almidón.

35 En el grupo de las gomas son especialmente indicados los polímeros naturales y los modificados, con preferencia los de origen vegetal, por ejemplo la goma arábiga, que puede obtenerse de diversas especies de acacias. También de otros árboles pueden obtenerse gomas naturales, p.ej. la goma tragacanto. Son también idóneos los alginatos y el carragenano y sus derivados. La goma xantano y sus variantes y derivados son también especialmente adecuadas como hidrocoloides y espesantes. La goma guar caruba y las pectinas pertenecen también al grupo de las gomas y son idóneas.

40 Pertenece también a los polímeros naturales apropiados como espesantes e hidrocoloides el almidón y sus derivados (derivados de dextrina), por ejemplo el carboximetilalmidón, el hidroximetilalmidón y también el almidón fosfatado.

45 Los electrolitos, tanto si son mono- como si son polivalentes, se toleran hasta una concentración aprox. del 40 %, con preferencia hasta el 20 % y con preferencia especial hasta el 15 % sin perjuicio significativo del mecanismo autoemulsionante ni de las emulsiones resultantes.

50 Las formulaciones cosméticas y dermatológicas de la invención pueden contener auxiliares cosméticos, como los empleados habituales para semejantes formulaciones, p.ej. conservantes, bactericidas, perfumes, sustancias antiespumantes, colorantes, pigmentos, que tienen un efecto coloreante, espesantes, sustancias suavizantes que confieren y/o conservan la humedad, disolventes orgánicos, sustancias activas, por ejemplo vitaminas y sus derivados, extractos vegetales, enzimas, esteroides y sus derivados y/o ceramidas y sus derivados.

55 Los usos especialmente preferidos son los siguientes:

- dispersiones para el aseo personal y para cosmética
- sector alimentario
- auxiliares textiles y para el cuero
- dispersiones para el sector agroquímico
- 60 - dispersiones para el mecanizado de metales
- dispersiones de aceite de silicona en agua
- dispersiones hidrofugantes y/o para la química de la construcción
- dispersiones para uso doméstico y de protección del automóvil (cuidado del mobiliario, exterior e interior del automóvil)
- 65 - dispersiones para el cuidado del calzado y de materiales textiles
- dispersiones para la fabricación de materiales textiles técnicos

- dispersiones de hidrocarburos fluorados y derivados
- dispersiones de polímeros para el sellado, pintado, adhesivos
- dispersiones polímeros para recubrimiento de no tejidos, pinturas murales y demás recubrimientos de superficies.

5 Los siguientes ejemplos ilustran la invención (los % son en cada caso % en peso):

Ejemplo 1 : Emulsión de cera de abejas

10	A) MARLINAT 242/90M (MIPA-Laureth Sulfate (y) propilenglicol)	1,9%
	SAFOL 23 (isoalcohol C _{12/13})	0,9%
	glicerina	3,1%
	agua desionizada	0,9%
	B) cera de abejas: MIGLYOL 812 (triglicérido de ácidos caprílico/cáprico (1:1))	38,4%
15	C) agua desionizada	54,8%

Fabricación

20 Se mezcla la fase A de modo homogéneo. Se deposita la fase A a 60°C, se calienta la fase B hasta que sea líquida, se añade lentamente con agitación en un campo de flujo laminar (aprox. 1500 rpm; agitador de alambre), se continúa la agitación durante 1 min. Se calienta la fase C a 60°C y se añade con agitación. Se deja enfriar con agitación. La emulsión tiene un tamaño medio de gota de 300 nm.

Ejemplo 2: Emulsión de cera

25	A) MARLINAT 242/90M (MIPA-Laureth Sulfate (y) propilenglicol)	1,7%
	EMULDAC AS 25 (Ceteareth-25)	0,7%
	glicerina	3,3%
	agua desionizada	0,2%
30	B) COSMACOL SE: COSMACOL OE (éter de diestearilo:éter de dioctilo) (9:1)	35,3%
	C) agua desionizada	58,8%

Fabricación

35 Se calienta la fase A y se mezcla de modo homogéneo. Se deposita la fase A, se le añade lentamente la fase B con agitación en un campo de flujo laminar (aprox. 1500 rpm; agitador de alambre en forma de raqueta), se continúa la agitación durante 1 min y se añade la fase C con agitación. La emulsión tiene un tamaño medio de gota de 300 nm.

Ejemplo 3: Emulsión de cera de abejas para gel de ducha

40	A) MARLINAT 242/90M (MIPA-Laureth Sulfate (y) propilenglicol)	0,15%
	SAFOL 23 (alcohol C _{12/13})	0,07%
	glicerina	0,3%
	agua desionizada	0,01%
45	B) cera de abejas	1,0%
	C) agua desionizada	4,0%
	D) MARLINAT 242/70 (Na-Laureth Sulfate)	7,5%
	agua desionizada	hasta el 100%
	AMPHOLYT JB 130 K (cocoamidopropil-betaína)	7,50%
	COSMACOL ELI (lactato de alquilo C12-13)	0,3%
50	SOFTIGEN 767 (PEG-6 glicéridos de ácidos caprílico/cáprico)	0,3%
	D-pantenol	1,0%
	Microcare BR	0,1%
	NaCl	2,4%

55 Fabricación

60 Se mezcla la fase A de modo homogéneo. Se deposita la fase A a 60°C, se calienta la fase B hasta que sea líquida, se añade lentamente con agitación en un campo de flujo laminar (aprox. 1500 rpm; agitador de alambre), se continúa la agitación durante 1 min. Se calienta la fase C a 60°C y se añade con agitación. Se deja enfriar con agitación. Se mezcla la fase D de modo homogéneo y se añade con agitación a la mezcla de las anteriores fases ABC.

Ejemplo 4: Emulsión de cera con un tensioactivo catiónico

65	A) cloruro de cetiltrimetilamonio	2,4%
	Safol 23 (isoalcohol C _{12/13})	1,1%

ES 2 444 709 T3

	glicerina	4,0%
	agua desionizada	5,0%
	B) COSMACOL SE:ISOFOL 28 (éter de diestearilo:deciloctadenol) (1:1)	17,0%
	C) agua desionizada	69,5%
5	Phenonip, Clariant	1,0%

Fabricación

- 10 Se calienta la fase A y se mezcla de modo homogéneo. Se deposita la fase A, se le añade la fase B lentamente con agitación en un campo de flujo laminar (aprox. 1500 rpm; agitador de alambre), se continúa la agitación durante 1 min. Se añade la fase C con agitación. La emulsión tiene un tamaño medio de gota de 360 nm.

Ejemplo 5: Emulsión de cera con un tensioactivo catiónico

15	A) cloruro de cetiltrimetilamonio	2,0%
	Safol 23 (isoalcohol C _{12/13})	1,1%
	glicerina	4,0%
	agua desionizada	3,0%
	B) cera de abejas: MIGLYOL 812 (triglicérido de ácidos caprílico/cáprico (1:1)	35,3%
20	C) agua desionizada	53,6%
	Phenonip, Clariant	1,0%

Fabricación

- 25 Se calienta la fase A y se mezcla de modo homogéneo. Se deposita la fase A, se le añade la fase B lentamente con agitación en un campo de flujo laminar (aprox. 1500 rpm; agitador de alambre), se continúa la agitación durante 1 min. Se añade la fase C con agitación. La emulsión tiene un tamaño medio de gota de 260 nm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una dispersión de aceite en agua a partir de concentrados de geles autoemulsionantes, que consta de los pasos siguientes:

(a) proporcionar un concentrado de emulsionante (A) que contiene por lo menos:

(A.1) del 0 al 80 % en peso de uno o de varios polioles (P),

(A.2) del 0,01 al 99 % en peso de agua (W) y

(A.3) del 1 al 80 % en peso de un tensioactivo iónico (I) y / o de un tensioactivo no iónico (N),

porcentajes referidos al concentrado de emulsionante (A),

(b) poner en contacto una fase aceite (O) con el concentrado de emulsionante (A) en campo de flujo en lo esencial exclusivamente laminar, con el fin de obtener un concentrado de gel O/W autoemulsionante (G) que tenga un contenido de aceite superior al 5 % en peso,

(c) mezclar el concentrado de gel O/W (G) con agua, que puede contener otros aditivos,

en el que la fase aceite es una fase cera sólida a 25°C que tiene un punto de reblandecimiento superior a 25°C y durante la puesta en contacto los componentes de los pasos (a) y (b) o bien de los pasos (a), (b) y (c) que se mezclan tienen una temperatura superior al punto de reblandecimiento de la fase cera y la dispersión de aceite en agua, una vez enfriada, presenta como fase dispersa el sólido de la cera suspendida.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el concentrado de emulsionante (A) con independencia entre sí contiene:

(A.1) del 0,1 al 75 % en peso de poliol (P),

(A.3) del 5 al 40 % en peso y en especial del 10 al 30 % en peso de un tensioactivo iónico (I) y / o de un tensioactivo no iónico (N), y/o

(A.2) del 50 al 70 % en peso de agua.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el concentrado de gel O/W (G) tiene un contenido de aceite del 60 al 99 % y con preferencia especial del 80 al 98 % en peso.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el concentrado de gel O/W se incorpora espontáneamente al agua sin necesidad de aplicar fuerzas de cizallamiento, formándose una macrodispersión/macroemulsión (M) (en sentido termodinámico) y en especial una nanodispersión/nanoemulsión (C).

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agua del paso (c) contiene menos de un 5 % en peso, con preferencia menos de un 2,5 % en peso de aditivos.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque uno o varios componentes de la cera se eligen entre el grupo formado por: ceras de Fischer-Tropsch, parafinas, cera de carnauba, éteres de dialquilo (>C14), alcoholes de Guerbet de más de 28 átomos de carbono, eventualmente ceras de polietileno parcialmente oxidadas y resinas de sílicona.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el concentrado de gel O/W contiene espesantes, en especial celulosa, goma de celulosa, silicatos de aluminio y magnesio y derivados orgánicos de arcilla, derivados de ácido silícico, goma arábica, goma tragacanto, alginatos y/o goma xantano.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tensioactivo no iónico se elige entre uno o varios componentes del grupo formado por:

- alcoxilatos de C2 a C4 de alcoholes de C10 a C22 lineales o ramificados, en distribución estadística de los grupos alcoxilato o en una estructura de bloques, con preferencia por lo menos 6 grupos alcoxilato,

- ésteres de monoglicerina de ácidos carboxílicos de C8 a C24,

- alquilpoliglicósidos de C8 a C32,

- ésteres de ácidos grasos de poli(alquilen de C2 a C4)glicol-glicerilo,

- ésteres (de C8 a C32) de sorbita oxoalquilados(de C2 a C4),

- alcoxilatos de C2 a C4 de ácidos mono- y digrasos (>C8),

- productos de condensación de óxido de etileno con el producto de reacción del óxido de propileno y etileno diaminas;

- alcoxilatos (de C2 a C4) de N,N'-diacilalquilenodiamina,

- aminas grasas (>C8) etoxiladas,

- alcoxilatos de N-acil-N-alquilamida de N-acilamidas alcoxiladas (de C2 a C4),

- tensioactivos "gemini" no iónicos y

- N-metilgluconamidas con un resto hidrocarburo de C6 a C32,

- alcoxilatos de C2 a C4 de triglicéridos de ácidos grasos (>C8) y
- poliglicerinas parcialmente esterificadas con ácidos grasos de C8 a C22, que tienen de 3 a 20 unidades glicerina, con preferencia de 3 a 10.

5 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tensioactivo iónico se elige entre uno o varios de los componentes del grupo siguiente:

- (alquil de C8 a C18)-etersulfatos,
- sulfosuccinatos en combinación con alcoholes grasos de C6 a C15,
- 10 • ácidos grasos de 8 a 30 átomos de carbono y sus jabones,
- mono- y diésteres de glicerina de ácidos carboxílicos de C8 a C24, en especial de C12 a C18,
- ácidos carboxílicos esterificados con ácido láctico y cítrico o tartárico y eventualmente están total o parcialmente neutralizados,
- 15 • éster de sorbita de ácidos mono-, di- o tri(alquil de C8 a C24), en especial (alquil de C12 a C18)-fosfóricos y sus alcoxilatos C2 y/o C3,
- sulfonatos de olefinas de C10 a C24,
- beta-(alquil de C8 a C18)-oxialcanosulfonatos,
- tensioactivos "gemini" aniónicos,
- aminoalcanoatos de la fórmula R-NH(CH₂)_nCOOM, en la que n, m son un número de 1 a 4, R es alquilo o alqueniilo de C8 a C22 y M es hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio o alcanolamónio,
- 20 • tensioactivos (de betaína) bipolares (zwitteriónicos),
- fosfatos de alcoholes de C8 a C22 alcoxilados de C2 a C4, en especial del alcohol tridecílico,
- fosfatos de alcoholes de C8 a C22 lineales o ramificados y
- alcoxilatos de C2 a C4 de alcoholes de C8 a C22 lineales o ramificados, con distribución estadística de los grupos alcoxilato o en estructura de bloques, con preferencia por lo menos con 6 grupos alcoxilato, carboximetilados y saponificados.
- 25

10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea por lo menos un tensioactivo iónico según la reivindicación 9 junto con un alcohol graso ramificado que tiene por lo menos 8 átomos de carbono, en especial junto por lo menos con uno de los tensioactivos iónicos siguientes:

- 30

- (alquil de C8 a C18)-etersulfatos,
- sulfonatos de olefinas de C10 a C24,
- beta-(alquil de C8 a C18)-oxialcanosulfonatos,
- 35 • fosfatos de alcoholes de C8 a C22 alcoxilados de C2 a C4, en especial del alcohol tridecílico,
- fosfatos de alcoholes de C8 a C22 lineales o ramificados y/o
- lactatos de alquilo de C12 a C15 lineales o ramificados.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la dispersión de aceite en agua contiene por lo menos del 50 al 98 % en peso de agua y del 1 al 50 % en peso de cera.

- 40

12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polirol es la glicerina.

13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la porción de cera en la fase aceite se sitúa por lo menos entre el 20 y el 100 % en peso de la fase aceite, con preferencia una cantidad superior al 80 % en peso.

- 45

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la fase aceite contiene:

- ésteres de ácidos carboxílicos de C8 a C24 de la triglicerina, en especial de ácidos carboxílicos de C12 a C18,
- 50 • compuestos di-, tri- o polihidroxilados total o parcialmente esterificados con ácidos carboxílicos de C6 a C32 o con ácidos hidroxicarboxílicos de C6 a C32,
- benzoatos de alquilo de C12 a C15,
- éteres de di(C12-C32),
- ésteres (>C32) y/o
- 55 • aceites de silicona, en especial polidimetilsiloxano.