

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 691**

51 Int. Cl.:

C08G 63/676 (2006.01)

C08G 63/668 (2006.01)

C07C 69/732 (2006.01)

A61K 8/85 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

A61K 47/14 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2006 E 06000243 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 1683781**

54 Título: **Ésteres parciales con poligliceroles de un poli(ácido ricinoleico) y de ácidos carboxílicos plurifuncionales y su utilización para la producción de emulsiones y dispersiones**

30 Prioridad:

21.01.2005 DE 102005003164

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

11.04.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**ALLEF, PETRA DR.;
BERKELS, WOLFGANG;
FÖTSCH, HANNELORE y
MEYER, JÜRGEN DR**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 454 691 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

Ésteres parciales con poligliceroles de un poli(ácido ricinoleico) y de ácidos carboxílicos plurifuncionales y su utilización para la producción de emulsiones y dispersiones

- 5 El invento se refiere a unos ésteres parciales con poligliceroles de un poli(ácido ricinoleico) y de ácidos carboxílicos plurifuncionales, obtenibles por esterificación de una mezcla de poligliceroles con un poli(ácido ricinoleico) y con unos ácidos dicarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados, que tienen una longitud de las cadenas de 2 hasta 36 átomos de C y de unos ácidos grasos saturados o insaturados, lineales o ramificados, con 6 hasta 22 átomos de C, estando situado entre 20 y 75 % el grado de esterificación de la mezcla de poligliceroles, y a su utilización para la producción de emulsiones y dispersiones, en particular para formulaciones cosméticas y farmacéuticas.
- 10 Es conocido por un experto en la especialidad el hecho de que las emulsiones del tipo de agua en aceite, a causa del denso empaquetamiento de las gotitas de agua, que es una consecuencia de la proporción usualmente alta de una fase dispersa (> 65 %), son difíciles de estabilizar frente a la coalescencia de las gotitas de agua y por consiguiente frente a la separación de agua. Una consecuencia adicional de las altas densidades de empaquetamiento es una viscosidad de por sí alta de la emulsión.
- 15 Con el fin de conseguir una estabilidad solicitada por la industria cosmética, por regla general se utilizan unas ceras estabilizadoras y en parte también unos aceites muy viscosos, que aumentan en ambos casos la estabilidad de la fase oleosa (externa), por consiguiente reducen la movilidad de las gotitas de agua y las protegen contra la coalescencia. Unos aceites muy viscosos y unas ceras estabilizadoras tienen sin embargo una influencia negativa sobre la sensación de la piel, lo cual se hace apreciable en una sensación pesada y pegajosa de la piel.
- 20 Ciertamente, uno se puede desviar como alternativa fundamentalmente a unas emulsiones del tipo de aceite en agua, que, tal como es conocido, poseen una más ligera sensación de la piel, pero éstas poseen un efecto de cuidado manifiestamente más pequeño que el de unas emulsiones del tipo de aceite en agua.
- 25 Una meta que se ha de pretender en general es, por lo tanto, hacer que las emulsiones de tipo de agua en aceite sean en todo lo posible tan ligeras, es decir con una viscosidad tan baja, como la de las emulsiones del tipo de aceite en agua, sin tener que desistir de su especial efecto de cuidado. La misión es particularmente la de hacer posibles unas emulsiones del tipo de agua en aceite, que tengan una viscosidad lo más baja que sea posible, no pegajosas y a pesar de todo estables. Un desafío especial en este sector lo constituye la formulación de emulsiones del tipo de aceite en agua, que tengan una viscosidad tan baja, que ellas sean atomizables. En este caso, al emulsionante que se ha de utilizar le corresponde un especial cometido clave.
- 30 Como agentes emulsionantes del tipo W/O (es decir de agua en aceite) que se basan en unas materias primas naturales, existe por motivos ecológicos, tanto en el caso de los productores como también en el caso de los consumidores, un considerable interés en unos preparados en forma de emulsiones. En tal caso se trata en particular de unos agentes emulsionantes, que no contienen ningún radical que contenga poli(etilenglicoles) (emulsionantes "exentos de PEG"). Por este motivo, a pesar de su capacidad de producción con frecuencia mediocre, unos ésteres parciales a base de unos polialcoholes, tales como glicerol, un poliglicerol, sorbitol o un metil-glicósido, y de unos ácidos grasos, tales como ácido oleico o isoesteárico, siguen encontrando una utilización múltiple y variada.
- 35 Este tipo de agentes emulsionantes no es apropiado p.ej. para unas emulsiones capaces de fluir (lociones) ni para unas cremas con un alto contenido de triglicéridos naturales. Las cremas que cumplen los requisitos de estabilidad del mercado (una capacidad de carga con unas temperaturas de -15 hasta +45 °C, en parte de -25 hasta +50 °C) contienen en cuanto a componentes del tipo de lípidos predominantemente unos aceites de parafinas y unos ésteres con ácidos grasos de monoalcanoles (que poseen unos pesos moleculares P.M. < 500); éstos tienen unas propiedades tecnológicas más favorables que las de los triglicéridos de peso molecular más alto. A pesar de todo, para la estabilización se necesitan unas concentraciones relativamente altas de unas ceras que aumentan la viscosidad (≥ 3 %), que, sin embargo, repercuten negativamente sobre las propiedades para aplicaciones, puesto que ellas generan una indeseada sensación pegajosa y grasienta de la piel.
- 40 Unas propiedades emulsionantes considerablemente mejores que las de los ésteres parciales de polialcoholes y ácidos grasos las poseen los ésteres con poligliceroles de ácidos grados de C₁₈ insaturados di- y polimerizados. Ellos se obtienen a partir de los mono- y diglicéridos de unos aceites vegetales, de manera preferida de un aceite de soja, mediante un tratamiento térmico que dura varias horas a aproximadamente 300 °C, o respectivamente mediante la transesterificación con un poliglicerol de un aceite vegetal polimerizado térmicamente.
- 50 Los poliricinoleatos de poligliceroles formados a partir de aceite de ricino de acuerdo con un procedimiento análogo son unos emulsionantes del tipo W/O asimismo capaces de producir (documento de patente alemana DE-B-44 09 569).

En particular, a causa de su sensibilidad frente a la oxidación y del olor grasiento y rancio parcialmente pronunciado, hasta ahora, esta clase de sustancias pudo consagrarse solamente en unos pocos preparados cosméticos o farmacéuticos en forma de emulsiones. Son responsables de este hecho en primer término la carga térmica masiva durante la producción y el carácter insaturado (con un índice de yodo de aproximadamente 100).

- 5 El poli(hidroxi-estearato) de poliglicerol químicamente afín al polirricinoleato de poliglicerol, que se puede preparar asimismo a partir de unas materias primas vegetales, es utilizado asimismo como emulsionante del tipo W/O, posee una más alta estabilidad frente a la oxidación y por consiguiente una calidad sensorial aumentada (documento de patente alemana DE-C-44 20 516).

10 Ambas clases de sustancias, sin embargo, están solamente en situación de formar unas lociones del tipo W/O relativamente muy fluidas con un contenido de fase oleosa > 22 % en peso. A causa de esta cantidad mínima de fase oleosa y a causa del carácter sensorial más bien abundante de estas emulsiones, la formulación de unas emulsiones del tipo W/O estables con una sensación muy ligera de la piel, no es posible o es posible solamente de una manera muy restringida. A esto se añade el hecho de que los agentes emulsionantes de este tipo, en particular en el caso de formularse unas formulaciones que contienen triglicéridos, presentan con frecuencia unos problemas en lo que se refiere a la estabilidad en frío, los cuales en muchos casos se pueden resolver solamente mediante una adición de agentes emulsionantes concomitantes.

15 La mejoría de la capacidad de aguantar congelaciones y descongelaciones tiene un considerable interés práctico para la capacidad de transporte y almacenamiento de los preparados en forma de emulsiones. Mediante un almacenamiento más largo a unas temperaturas muy bajas o mediante unas fluctuaciones extremadas de las temperaturas en el caso de unos largos caminos de transporte, la insuficiente estabilización de las emulsiones se puede manifestar por unas claras y manifiestas separaciones de agua en el preparado en forma de emulsión o incluso puede conducir a la total rotura de la emulsión.

20 En el documento de patente europea EP-B-0 835 862 se describen unos ésteres parciales de poligliceroles, que son obtenibles mediante esterificación de una mezcla de poligliceroles con un grado de esterificación de los poligliceroles comprendido entre 30 y 75 % y de unos ácidos grasos saturados o insaturados, lineales o ramificados, con 12 hasta 22 átomos de C y de unos ácidos grasos dímeros con una funcionalidad media de 2 hasta 2,4. Éstos poseen, en comparación con el poli(hidroxi-estearato) de poliglicerol, la ventaja adicional de que en particular se mejora manifiestamente la estabilidad frente a la congelación de estas emulsiones. Las emulsiones, no obstante, son relativamente espesas y viscosas, por lo que estos ésteres parciales de poligliceroles son apropiados principalmente para la producción de unas lociones y cremas abundantes.

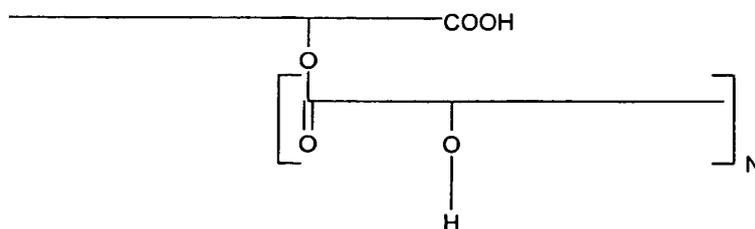
25 La misión del invento consistió, por lo tanto, en desarrollar un agente emulsionante exento de PEG, que permita formular unas emulsiones muy fluidas, que tengan una agradable y ligera sensación de la piel y al mismo tiempo presenten la exigida capacidad de aguantar congelaciones y descongelaciones.

30 De manera sorprendente, se encontró por fin que se pueden obtener unas emulsiones del tipo de agua en aceite, muy fluidas y ligeras por medio de unos agentes emulsionantes constituidos sobre la base de unos ésteres parciales con poligliceroles de un poli(ácido ricinoleico), que adicionalmente están unidos a través de ácidos di- o tricarbóxicos. Estos polirricinoleatos de poligliceroles unidos no poseen un olor rancio y grasiento ni muestran una más fuerte sensibilidad frente a la oxidación que los poli(hidroxi-estearatos) de poligliceroles. Con ayuda de estos agentes emulsionantes es posible formular unas emulsiones que tienen una viscosidad manifiestamente más baja en comparación con los ricinoleatos y poli(hidroxi-estearatos) de poliglicerilo no reticulados,. Esto hace posible formular unas lociones con un contenido muy bajo de fase oleosa (< 22 % en peso), que poseen una sensación de la piel correspondientemente ligera.

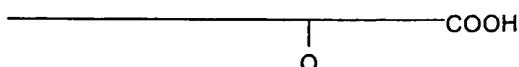
35 Un objeto del invento son por lo tanto unos poliésteres de un poli(ácido ricinoleico) y de ácidos carboxílicos plurifuncionales, obtenibles por esterificación

- 45 a) de una mezcla de poligliceroles con

b) por lo menos un poli(ácido ricinoleico) de la fórmula general 1



en la que



- 5 es el radical del ácido ricinoleico $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ y eventualmente del ácido hidroxi-esteárico $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$, siendo preferidos los compuestos homopolimerizados constituidos sobre la base del ácido ricinoleico,
N significa desde 1 hasta 10, de manera preferida de 2 hasta 8, en particular desde 2 hasta 5 y eventualmente
 b1) un poli(ácido hidroxi-esteárico) y
 10 c) por lo menos un ácido di- y/o tricarbóxico y
 d) por lo menos un ácido graso con 6 hasta 22 átomos de C, de acuerdo con unos procedimientos de por sí conocidos.

Otro objeto del invento lo constituyen unos poliésteres de un poli(ácido ricinoleico) y de ácidos carboxílicos plurifuncionales, obtenibles por esterificación

- 15 Otro objeto del invento lo constituyen unos ésteres parciales con poligliceroles de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, que se han preparado por esterificación
- a) de 1,0 mol de grupos OH de la mezcla de poligliceroles con
 b) de 0,01 hasta 0,5 moles, en particular desde 0,05 hasta 0,3 moles de grupos COOH del poli(ácido ricinoleico) y
 20 c) de 0,01 hasta 0,5 moles, en particular desde 0,05 hasta 0,3 moles de grupos COOH de por lo menos un ácido di- y/o tricarbóxico y
 d) de 0,01 hasta 0,9 moles, en particular desde 0,1 hasta 0,6 moles de grupos COOH de los ácidos grasos con 6 hasta 22 átomos de C
 con la condición de que la suma de los grupos COOH ha de corresponder a aproximadamente un 20 hasta 75 % de los grupos OH de la mezcla de poligliceroles.
 25

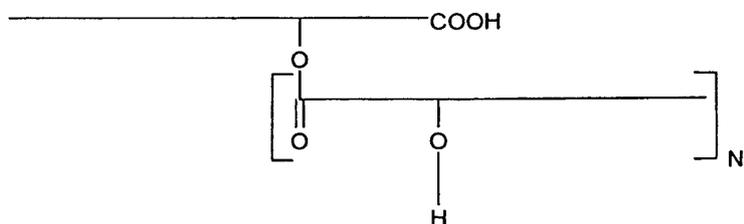
Otro objeto del invento lo constituyen unos preparados cosméticos, dermatológicos o farmacéuticos, que contienen por lo menos uno de los ésteres parciales de poligliceroles conformes al invento. En el caso de estos preparados se trata en este contexto de manera preferida de unas emulsiones, que eventualmente pueden contener también materiales sólidos dispersados. En particular, está en primer plano en este caso el empleo de los ésteres parciales de poligliceroles conformes al invento en forma de unos agentes emulsionantes del tipo de agua en aceite o de unos agentes auxiliares del dispersamiento.
 30

Otro objeto del invento lo constituyen unos agentes de cuidado, tratamiento y limpieza para el sector doméstico y la industria, en particular para superficies duras, para cueros o materiales textiles, que contienen por lo menos uno de los ésteres parciales de poligliceroles conformes al invento. En el caso de estos preparados se trata de manera preferida de unas emulsiones, que eventualmente pueden contener también materiales sólidos dispersados. En particular, está en primer plano en este caso el empleo de los ésteres parciales de poligliceroles conformes al invento como agentes emulsionantes del tipo de agua en aceite o agentes auxiliares del dispersamiento.
 35

Los productos de condensación conformes al invento, constituidos sobre la base del ácido ricinoleico, son líquidos y por consiguiente se adecuan, junto a la clásica producción en "caliente-caliente" también para la producción en "frío-frío" de emulsiones, ahorrativa de energía.
 40

La preparación de los poli(ácidos ricinoleicos), conjuntamente utilizados conforme al invento, se efectúa de acuerdo con los procedimientos conocidos del estado de la técnica, por ejemplo mediante una policondensación de ácido ricinoleico, eventualmente mediando utilización concomitante de ácido hidroxi-esteárico.

Se preparan unos productos de esterificación de la fórmula general 1



5

con

N desde 1 hasta 10, de manera preferida de 2 hasta 8, en particular desde 2 hasta 5 unidades de ácidos grasos, que tienen unos índices de acidez comprendidos entre 187 y 20, de manera preferida entre 96 y 45, y en los que el radical

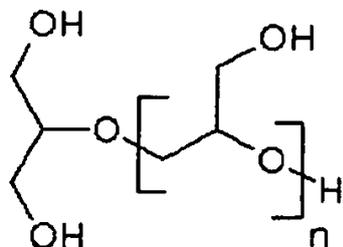
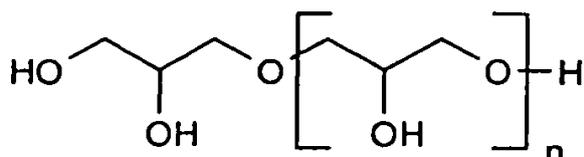


10

es de manera preferida solamente el radical de ácido ricinoleico
 $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$.

Conforme al invento se pueden emplear también unas mezclas de un poli(ácido ricinoleico) y de un poli(ácido hidroxi-esteárico).

15 Como poligliceroles se prefieren en particular los de las fórmulas generales 2A y 2B



con un grado medio de condensación **n** de 1 hasta 11, de manera preferida de 2 hasta 6 y unos índices de hidroxilo de aproximadamente 1.350 hasta aproximadamente 800, de manera preferida de aproximadamente 1.200 hasta aproximadamente 900. Las mezclas de poligliceroles pueden contener también otros regioisómeros o compuestos cíclicos.

20

5 En este contexto se trata de unas mezclas técnicas de poligliceroles, que se obtienen p.ej. mediante una condensación de glicerol catalizada en condiciones alcalinas a temperaturas elevadas, a partir de las que se pueden obtener eventualmente mediante procedimientos de destilación unas fracciones con el deseado grado de condensación. Asimismo son apropiados también unos poligliceroles, que se obtienen por otra vía distinta, p.ej. a partir de epíclorhidrina o glicidol.

Se ha manifestado como especialmente ventajosa la utilización de unos poligliceroles, que tienen la siguiente distribución de homólogos (determinada por el método de GC = cromatografía de gases); se indican entre paréntesis los intervalos preferidos:

10	Glicerol:	de 0 hasta 20 (< 5) % en peso
	Digliceroles:	de 0 hasta 60 (de 5 hasta 30) % en peso
	Trigliceroles:	de 0 hasta 60 (de 5 hasta 50) % en peso
	Tetragliceroles:	de 0 hasta 30 (de 5 hasta 25) % en peso
	Pentagliceroles:	de 0 hasta 30 (de 5 hasta 20) % en peso
15	Oligogliceroles:	hasta llegar a 100 % en peso.

20 Es especialmente idónea para la finalidad de empleo conforme al invento como agentes emulsionantes, la utilización de unos ácidos di- o tri-carboxílicos de cadenas relativamente cortas, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico y ácido dodecanodioico. Son apropiados asimismo unos ácidos hidrox-di- o respectivamente tri-carboxílicos tales como ácido málico, ácido tartárico y ácido cítrico. Por lo demás, se pueden utilizar unos ácidos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

25 Los ácidos grasos dímeros, eventualmente utilizados concomitantemente para la preparación de los compuestos conformes al invento, son los productos usuales en el comercio, que se preparan de acuerdo con métodos conocidos por polimerización de ácidos grasos alifáticos monobásicos con 16 hasta 22 átomos de carbono, saturados o insaturados, naturales o sintéticos (compárense los documentos de patentes de los EE.UU. US-2 482 761 y US-3 256 304). Unos típicos ácidos grasos dímeros, obtenibles en el comercio, tienen aproximadamente la siguiente composición:

30	Ácidos monómeros	de 0 hasta 15 % en peso
	Ácidos dímeros	de 60 hasta 95 % en peso
	Ácidos trímeros y polimerizados en más alto grado	de 1 hasta 35 % en peso

35 pudiendo el contenido fluctuar dentro de estos límites dependiendo de la procedencia de los monómeros, del procedimiento de polimerización así como del proceso de tratamiento.

El ácido graso dímero empleado puede presentarse también en una forma hidrogenada.

El contenido de ácido dímero se puede aumentar hasta 100 % en peso mediante unos procedimientos de destilación conocidos en general. Éste se determina de acuerdo con los procedimientos conocidos de la cromatografía de gas y líquido (GLC). Los índices de acidez están situados en el intervalo de aproximadamente 190 hasta 200.

40 Mediante utilización conjunta de estos ácidos se puede conseguir de nuevo una estabilización manifiestamente mejorada de las superficies límites entre fases (interfases) en unas emulsiones del tipo W/O.

Como adicionales componentes ácidos grasos son apropiados sobre todo unos ácidos grasos saturados, tales como ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido aráquico y ácido behénico, así como mezclas de ellos.

45 Unas mezclas que se presentan en la naturaleza son, por ejemplo, los ácidos grasos de coco, que como componente principal contienen ácido láurico y junto a éste todavía unos ácidos grasos saturados de C₁₄-C₁₈ y eventualmente unos ácidos grasos saturados de C₈-C₁₀ y unos ácidos grasos insaturados, así como unos ácidos grasos de sebo, que constituyen en lo esencial una mezcla de ácido palmítico y de ácido esteárico.

50 Como adicionales componentes ácidos grasos insaturados son apropiados unos ácidos monoolefínicamente insaturados, por ejemplo ácidos hexadecenoicos, ácidos octadecenoicos, tales como ácido oleico (ácido cis-9-octadecenoico) o ácido elaídico (ácido trans-9-octadecenoico), ácidos eicosenoicos y docosenoicos, tales como ácido erúrico (ácido cis-13-docosenoico) o ácido brasídico (ácido trans-13-docosenoico), unos ácidos grasos múltiples veces insaturados, por ejemplo ácidos octadecadienoicos y ácidos octadecatruenoicos, tales como ácido linoleico y ácido linolénico, así como unas mezclas de éstos.

55 Son especialmente apropiados los ácidos grasos líquidos tales como los ácidos oleico, ricinoleico, erúrico e isoesteárico, que contienen de 18 hasta 22 átomos de carbono. Sus puntos de solidificación, a causa de una

ramificación o de un doble enlace en la cadena de hidrocarburo, están situados por debajo de 35 °C. Son utilizables, además de esto, unas mezclas de ácidos grasos, que pueden contener también unos componentes de tipo ceroso tales como un ácido ricinoleico endurecido.

5 Por lo demás, es posible la utilización de unas lactonas, tales como butirólactona o caprolactona como componentes de ácidos grasos.

En los ésteres parciales de poliglicerol conformes al invento, los grupos hidroxilo del poliglicerol son esterificados en un 20 hasta 75 %, de manera preferida en un 40 hasta 70 %.

En el caso de su preparación se prefieren las variantes A) y B) de acuerdo con las cuales

10 A) en la primera etapa se esterifica un poliglicerol hasta llegar a un grado de esterificación de 10 hasta 70 %, de manera preferida de 25 hasta 40 %, con un ácido graso y un ácido dicarboxílico y/o un ácido tricarboxílico, y luego, en una segunda etapa, se esterifica con un poli(ácido ricinoleico) hasta llegar a un grado total de esterificación de 20 hasta 75 %, de manera preferida de 40 hasta 60 %, o

15 B) en la primera etapa se esterifica un poliglicerol hasta llegar a un grado de esterificación de 10 hasta 70 %, de manera preferida de 25 hasta 40 %, con un ácido graso y un poli(ácido ricinoleico) y en una segunda etapa se esterifica con un ácido dicarboxílico y/o ácido tricarboxílico hasta llegar a un grado de esterificación total de 20 hasta 75 %, de manera preferida de 40 hasta 60 %.

20 Son asimismo posibles otros órdenes de sucesión de las adiciones de los componentes, tal como p.ej. en primer lugar una adición del ácido graso y luego la del ácido dicarboxílico y/o la del ácido tricarboxílico y a continuación la del poli(ácido ricinoleico) y unos procedimientos sin aislamiento de los compuestos intermedios (denominados procedimientos de un solo recipiente).

Mediante una elección apropiada de las porciones de moléculas hidrófilas y lipófilas se puede ajustar por ejemplo un valor de HLB (= balance hidrófilo-lipófilo) de aproximadamente 3 hasta 8, con el fin de obtener unas propiedades favorables para la estabilización de emulsiones del tipo W/O.

25 Los ésteres parciales de poliglicerol conformes al invento se pueden preparar de una manera de por sí conocida mediante un calentamiento de los componentes de la reacción a unas temperaturas de 100 hasta 300 °C, de manera preferida de 180 hasta 260 °C, y una separación por destilación del agua de reacción resultante. Para efectuar la aceleración, se pueden utilizar conjuntamente unos catalizadores de carácter ácido o básico, tales como ácidos sulfónicos, un ácido fosfórico o ácido fosforoso, ácidos de Lewis, tales como sales de zinc, y óxidos o hidróxidos, alcoholatos o sales de metales alcalinos o alcalino-térreos. La adición de un catalizador no es sin embargo indispensable necesaria. La conversión progresiva se puede vigilar por ejemplo a través del agua de reacción separada, por medición del índice de acidez o por espectroscopia de infrarrojos. Por lo general, se pretende un índice de acidez en el producto final de < 20, de manera preferida de < 10. Son especialmente preferidos unos productos que tienen un índice de acidez < 5.

35 Los ésteres de poliglicerol conformes al invento son apropiados en particular para la producción de unas emulsiones y dispersiones, en las que la fase oleosa es la fase externa.

Bajo determinadas premisas, p.ej. por adición de apropiados agentes emulsionantes concomitantes hidrófilos, los ésteres de poliglicerol conformes al invento se pueden emplear también para la producción de unas emulsiones y dispersiones, en las que la fase acuosa forma la fase externa.

40 Se prefiere su utilización como agentes emulsionantes y agentes auxiliares del dispersamiento para la producción de preparados cosméticos o farmacéuticos. Son de este tipo unos preparados cosméticos, que mediante la utilización de agentes emulsionantes del tipo de aceite en agua o del tipo de agua en aceite adquieren una consistencia fácilmente extensible, puesto que, mediante estos sistemas de agentes emulsionantes, un aceite o una grasa se puede incorporar bien en una fase acuosa, o respectivamente una fase acuosa se puede incorporar bien en un aceite o una grasa, por ejemplo unas cremas, tales como cremas para tratamiento y cuidado, cremas para bebés o cremas de protección contra el sol, pomadas, lociones, maquillajes, afeites o cosméticos. En unos preparados farmacéuticos, tales como pomadas o cremas, se necesitan unos agentes emulsionantes del tipo de aceite en agua o del tipo de agua en aceite para la aplicación de unas sustancias activas.

50 Como aceites cosméticos se utilizan concomitantemente en particular unos mono- o diésteres de ácidos mono- y/o dicarboxílicos lineales y/o ramificados que tienen de 2 hasta 44 átomos de C con alcoholes lineales y/o ramificados, saturados o insaturados que tienen de 1 hasta 22 átomos de C. Asimismo son apropiados en el sentido conforme al invento los productos de esterificación de alcoholes difuncionales alifáticos que tienen de 2 hasta 36 átomos de C con ácidos carboxílicos monofuncionales alifáticos que tienen de 1 hasta 22 átomos de C. Unos monoésteres apropiados como componentes oleosos son p.ej. los ésteres metílicos y ésteres isopropílicos y ácidos grasos que

5 tienen de 12 hasta 22 átomos de C, tales como p.ej. laurato de metilo, estearato de metilo, oleato de metilo, erucato de metilo, palmitato de isopropilo, miristato de isopropilo, estearato de isopropilo y oleato de isopropilo. Otros apropiados monoésteres son p.ej. estearato de n-butilo, laurato de n-hexilo, oleato de n-decilo, estearato de isooctilo, palmitato de isononilo, isononanoato de isononilo, palmitato de 2-etil-hexilo, laurato de 2-etil-hexilo, 10 estearato de 2-hexil-decilo, palmitato de 2-octil-dodecilo, oleato de oleílo, erucato de oleílo, oleato de erucilo, así como los ésteres, que son obtenibles a partir de fracciones de corte de alcoholes alifáticos técnicos y mezclas técnicas de ácidos carboxílicos alifáticos, p.ej. los ésteres de alcoholes grasos insaturados que tienen de 12 hasta 22 átomos de C y de ácidos grasos saturados e insaturados que tienen de 12 hasta 22 átomos de C, tal como ellos son accesibles a partir de grasas animales y vegetales. Sin embargo, son apropiadas también unas mezclas de monoésteres o respectivamente ésteres de ceras que se presentan en la naturaleza, tal como aparecen p.ej. en el aceite de yoyoba o en el aceite de esperma.

15 Unos ésteres de ácidos dicarboxílicos utilizados conjuntamente son p.ej. adipato de di-(n-butilo), sebacato de di-(n-butilo), adipato de di-(2-etil-hexilo), succinato de di-(2-hexil-decilo) y acelato de di-(isotridecilo). Unos apropiados ésteres de dioles son p.ej. dioleato de etilenglicol, di-(isotridecanoato) de etilenglicol, di-(2-etil-hexanoato) de propilenglicol, di-(isoestearato) de butanodiol y di-caprilato de neopentilglicol. Otros ésteres de ácidos grasos, que se pueden emplear, son p.ej. un benzoato de alquilo de C₁₂₋₁₅, carbonato de dicaprililo y carbonato de dietil-hexilo.

20 Asimismo como componentes oleosos se pueden utilizar unos triglicéridos de ácidos grasos, siendo preferidos entre éstos los aceites y las grasas que se presentan en la naturaleza. Así, entran en cuestión por ejemplo unos aceites vegetales naturales, p.ej. aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de almendra, aceite de palma, pero también la porción líquida del aceite de coco o del aceite de pepita de palma, así como unos aceites animales, tales como p.ej. aceite de pezuñas, las porciones líquidas del sebo de bovino o también unos triglicéridos sintéticos de mezclas de ácido caprílico y ácido cáprico, y unos triglicéridos de un ácido oleico técnico o de mezclas de ácido palmítico y ácido oleico como componentes oleosos.

25 Por lo demás, se pueden emplear unos hidrocarburos, en particular también unas parafinas e isoparafinas líquidas. Ejemplos de hidrocarburos que se pueden emplear son aceite de parafina, isohexadecano, polideceno, vaselinas, Paraffinum perliquidum y escualano.

30 Por lo demás, se pueden emplear también unos alcoholes grasos lineales o ramificados tales como alcohol oleílico, u octil-dodecanol, así como unos éteres de alcoholes grasos tales como dicaprilil éter. Unos/as aceites y ceras de siliconas apropiados/as son p.ej. poli(dimetilsiloxanos), ciclometilsiloxanos, así como polimetilsiloxanos o ciclometilsiloxanos sustituidos con arilo o con alquilo o alcoxi.

35 Por lo demás, se pueden emplear los agentes auxiliares y las sustancias aditivas usuales en usos cosméticos y farmacéuticos, que se conocen por un experto en la especialidad. A ellos y ellas pertenecen por ejemplo agentes emulsionantes concomitantes, agentes conferidores de consistencia, agentes espesantes, ceras, filtros protectores frente a la luz UV (ultravioleta), agentes antioxidantes, agentes hidrótrofos, sustancias activas de desodorantes y de antitranspirantes, agentes repelentes de insectos, agentes autobronceadores, agentes de conservación, aceites de perfumes, sustancias colorantes y sustancias activas biógenas.

40 Junto a los ésteres de poligliceroles conformes al invento, se pueden utilizar otros agentes emulsionantes o tensioactivos. En este caso se trata de manera preferida de unos agentes tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros. En particular, los ésteres de poligliceroles conformes al invento se pueden emplear en unas emulsiones del tipo W/O, que adicionalmente pueden contener también materiales sólidos dispersados, para mantener lo más pequeña que sea posible a la viscosidad total del preparado.

45 Como agentes emulsionantes o tensioactivos no ionógenos se pueden utilizar conjuntamente unos compuestos tomados de por lo menos uno de los siguientes conjuntos:

- Productos de reacción por adición de 2 hasta 30 moles de óxido de etileno y/o de 0 hasta 5 moles de óxido de propileno con alcoholes grasos lineales que tienen de 8 hasta 22 átomos de C, con ácidos grasos que tienen de 12 hasta 22 átomos de C y con alquil-fenoles que tienen de 8 hasta 15 átomos de C en el grupo alquilo
- 50 - Mono- y diésteres de ácidos grasos de C_{12/18} de unos productos de reacción por adición de 1 hasta 30 moles de óxido de etileno con glicerol
- Mono- y diésteres de glicerol y mono- y diésteres de sorbitán de ácidos grasos saturados e insaturados que tienen de 6 hasta 22 átomos de carbono y sus productos de reacción por adición con óxido de etileno
- Alquil-mono- y -oligo-glicósidos que tienen de 8 hasta 22 átomos de carbono de carbono en el radical alquilo y sus productos de reacción por adición con óxido de etileno
- 55 - Productos de reacción por adición de 2 hasta 200 moles de óxido de etileno con un aceite de ricino y/o aceite de ricino endurecido

- Ésteres parciales constituidos sobre la base de ácidos grasos de C₆₋₂₂ lineales, ramificados, insaturados o respectivamente saturados, ácido ricinoleico así como ácido 12-hidroxi-esteárico y glicerol, un poliglicerol, pentaeritritol, di-pentaeritritol, alcoholes de azúcares (p.ej. sorbitol), alquil-glucósidos (p.ej. metil-glucósido, butil-glucósido, lauril-glucósido) así como poliglucósidos (p.ej. celulosas).
- 5 En este caso, se prefiere la utilización de ésteres parciales del glicerol y del poliglicerol. En estos casos se trata p.ej. de oleato de glicerol, isoestearato de glicerol, isoestearatos de poligliceroles, oleatos de poligliceroles, polirricinoleatos de poligliceroles, poli-(12-hidroxi-estearatos) de poligliceroles o dilinoleato dímero de diestearoil poliglicerilo-3 (ISOLAN® PDI, de Degussa). En particular. en combinación con el
- 10 dilinoleato dímero de diestearoil poliglicerilo-3 (ISOLAN® PDI, de Degussa) los ésteres parciales de poligliceroles conformes al invento se pueden emplear, en dependencia de la relación de mezcladura de estos dos tipos de agentes emulsionantes, de tal manera que se puedan obtener unas lociones muy fluidas del tipo de agua en aceite así como también unas cremas abundantes del tipo de agua en aceite
- Fosfatos de mono-, di- y tri-alquilo así como alquil-fosfatos de mono-, di- y/o tri-PEG-alquilo y sus sales
 - Copolímeros de polisiloxanos y poliéteres (dimeticona copolioses), tales como p.ej. PEG/PPG-20/6 dimeticona, PEG/PPG-20/20 dimeticona, bis-PEG/PPG-20/20 dimeticona, PEG-12 o PEG-14 dimeticona, PEG/PPG-14/4 o 14/12 o 20/20 o 18/18 o 17/18 o 15/15. En este caso, son especialmente apropiados unos
- 15 productos tales como bis-PEG/PPG-14/14 dimeticona (con ciclopentasiloxano: ABIL® EM 97 (de Degussa)) o PEG/PPG-16/16 PEG/PPG-16/16 dimeticona (con triglicéridos caprílicos/cápricos: ABIL® Care 85 (de Degussa)).
- Copolímeros de polisiloxano-polialquil-poliéteres o respectivamente unos correspondientes derivados, tales como p.ej. lauril o cetil dimeticona copolioses, en particular cetil PEG/PPG-10/1 dimeticona (ABIL® EM 90 (de Degussa))
 - Ésteres mixtos de pentaeritritol, ácidos grasos, ácido cítrico y un alcohol graso de acuerdo con el
- 20 documento de patente alemana DE-11 65 574 y/o ésteres mixtos de ácidos grasos con 6 hasta 22 átomos de carbono, metil-glucosa, y polioles, de manera preferida glicerol o un poliglicerol.
- 25

También se pueden utilizar adicionalmente unos agentes emulsionantes o tensioactivos aniónicos.

- 30 Éstos contienen unos grupos aniónicos que solubilizan en agua, tales como p.ej. un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un radical lipófilo. Unos agentes tensioactivos aniónicos compatibles con la piel son conocidos en gran número por un experto en la especialidad y son obtenibles en el comercio. En tales casos, se trata en particular de alquil-sulfatos o alquil-fosfatos en forma de sus sales de metales alcalinos, de amonio o de alcanol-amonio, alquil-éter-sulfatos, alquil-éter-carboxilatos, acil-sarcosinatos así como sulfo-succinatos y acil-glutamatos en forma de sus sales de metales alcalinos o de amonio.

También unos agentes emulsionantes catiónicos se pueden añadir como agentes tensioactivos.

- 35 Como tales son utilizables en particular unos compuestos de amonio cuaternarios, por ejemplo halogenuros de alquil-trimetil-amonio tales como p.ej. el cloruro o bromuro de cetil-trimetil-amonio o el cloruro de behenil-trimetil-amonio, pero también halogenuros de dialquil-dimetil-amonio tales como p.ej. el cloruro de diestearil-dimetil-amonio. Por lo demás, se pueden emplear monoalquilamido-quates tales como p.ej. el cloruro de palmitamido-propil-trimetil-amonio o unos correspondientes dialquilamido-quates. Por lo demás se pueden emplear unos compuestos de
- 40 ésteres cuaternarios bien degradables biológicamente, en cuyos casos se trata la mayor parte de las veces de unos ésteres de ácidos grasos cuaternizados constituidos sobre la base de mono-, di- o trietanol-amina. Por lo demás, se pueden añadir unas sales de alquil-guanidinio como agentes emulsionantes catiónicos.

Por lo demás, es posible emplear unos agentes tensioactivos anfóteros, tales como p.ej. betaínas, anfoacetatos o anfopropionatos, en común con los ésteres de poligliceroles conformes al invento.

- 45 Por lo demás, las emulsiones muy fluidas conformes al invento pueden contener unas usuales sustancias auxiliares y aditivas, tales como agentes espesantes, filtros protectores frente a la luz UV, agentes antioxidantes, agentes hidrótrofos, sustancias activas de desodorantes y de anti-transpirantes, agentes repelentes de los insectos, agentes autobronceadores, aceites de perfumes, sustancias colorantes y sustancias activas biógenas.

- 50 Para el espesamiento de fases oleosas entran en consideración todos los agentes espesantes conocidos por un experto en la especialidad. En particular, se han de mencionar en este caso unas ceras, tales como una cera de ricino hidrogenada, una cera de abejas o una microcera. Por lo demás, se pueden emplear también unos agentes espesantes inorgánicos tales como sílices, alúminas o silicatos estratificados (p.ej. hectorita, laponita y saponita). De manera preferida, estos agentes espesantes inorgánicos en fases oleosas están en este caso modificados de manera hidrófoba.

- 55 Para el espesamiento y/o la estabilización de emulsiones del tipo de agua en aceite producidas en frío se pueden emplear en este caso en particular unos Aerosiles y/o unas sales metálicas de ácidos grasos, tales como p.ej. el estearato de zinc.

Por el concepto de "filtros protectores frente a la luz UV" han de entenderse unas sustancias orgánicas, que están en situación de absorber los rayos ultravioletas y desprender de nuevo la energía recogida en forma de una radiación

de onda más larga, por ejemplo de calor. Los filtros UVB pueden ser solubles en aceites o solubles en agua. Como sustancias solubles en aceites se han de mencionar p.ej. las siguientes:

- 3-benciliden-alcanfor y sus derivados, por ejemplo 3-(4-metil-benciliden)-alcanfor
- derivados del ácido 4-amino-benzoico, de manera preferida el éster 2-etil-hexílico de ácido 4-(dimetilamino)-benzoico, el éster 2-etil-hexílico de ácido 4-(dimetilamino)benzoico y el éster amílico de ácido 4-(dimetilamino)benzoico
- ésteres del ácido cinámico, de manera preferida el éster 2-etil-hexílico de ácido 4-metoxi-cinámico, el éster isopentílico de ácido 4-metoxi-cinámico y el éster 2-etil-hexílico de ácido 2-ciano-3-fenil-cinámico (octocrileno)
- ésteres del ácido salicílico, de manera preferida el éster 2-etil-hexílico de ácido salicílico, el éster 4-isopropil-bencilico de ácido salicílico y el éster homomentílico de ácido salicílico
- derivados de la benzofenona, de manera preferida la 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona, la 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metil-benzofenona y la 2,2'-dihidroxi-4-metoxi-benzofenona
- ésteres del ácido benzal-malónico, de manera preferida el éster di-2-etil-hexílico de ácido 4-metoxi-benzal-malónico
- derivados de triazina, tales como p.ej. la 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)-1,3,5-triazina y la octil-triazona
- propano-1,3-dionas, tales como p.ej. la 1-(4-terc.-butil-fenil)-3-(4'-metoxi-fenil)propano-1,3-diona.

Como sustancias solubles en agua entran en cuestión las siguientes:

- el ácido 2-fenil-bencilimidazol-5-sulfónico y sus sales de metales alcalinos, metales alcalino-térreos, amonio, alquil-amonio, alcanol-amonio y glucamonio
- derivados de ácidos sulfónicos de la benzofenona, de manera preferida el ácido 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona-5-sulfónico y sus sales
- derivados de ácidos sulfónicos del 3-benciliden-alcanfor tales como p.ej. el ácido 4-(2-3-oxo-borniliden-metil)benzeno-sulfónico y ácido 2-metil-5-(2-oxo-3-borniliden)sulfónico y sus sales.

Como típicos filtros de UV-A entran en cuestión en particular derivados del benzoil-metano, tales como por ejemplo la 1-(4'-terc.-butil-fenil)-3-(4'-metoxi-fenil)-propano-1,3-diona o la 1-fenil-3-(4'-isopropil-fenil)-propano-1,3-diona. Los filtros de UV-A y UV-B se pueden emplear por supuesto también en mezclas. Junto a las sustancias solubles mencionadas, entran en cuestión para esta finalidad también unos pigmentos insolubles, a saber unos óxidos metálicos o respectivamente unas sales metálicas en estado finamente disperso, tales como por ejemplo dióxido de titanio, óxido de zinc, un óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de zirconio, silicatos (talco), sulfato de bario y estearato de zinc. Las partículas deberían presentar en tal caso un diámetro medio de menos que 100 nm, de manera preferida comprendido entre 5 y 50 nm, y en particular entre 15 y 30 nm. Ellas pueden tener una forma esférica, pero pueden pasar a emplearse también aquellas partículas que posean una forma elipsoidal o que se desvíen de otra manera distinta con respecto de la estructura esférica. Una clase relativamente nueva de filtros protectores frente a la luz son unos pigmentos orgánicos micronizados (es decir, reducidos a tamaños de micrómetros), tales como por ejemplo el 2,2'-metilen-bis-{6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametil-butyl)-fenol} con un tamaño de partículas más pequeño que 200 nm, que es obtenible p.ej. en forma de una dispersión acuosa al 50 %.

Junto a los dos conjuntos antes mencionados de sustancias primarias protectoras frente a la luz pueden pasar a emplearse también unos agentes secundarios protectores frente a la luz del tipo de los agentes antioxidantes, que interrumpen la cadena de reacción fotoquímica, que es desencadenada cuando penetra una radiación UV en la piel. Ejemplos típicos de éstos son superóxido-dismutasa, tocoferoles (vitamina E) y ácido ascórbico (vitamina C). Otros apropiados filtros protectores frente a la luz UV se pueden tomar de la recopilación de P. Finkel en SÖFW-Journal 122, 543 (1996)

Con el fin de mejorar el comportamiento de fluidez y las propiedades para el uso se pueden emplear además agentes hidrótrapos tales como por ejemplo etanol, alcohol isopropílico o unos polioles. Unos polioles que entran aquí en consideración poseen de manera preferida de 2 hasta 15 átomos de carbono y por lo menos dos grupos hidroxilo. Unos ejemplos típicos son

- Glicerol
- Alquilenglicoles, tales como por ejemplo etilenglicol, di(etilenglicol), propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol así como poli(etilenglicoles) con un peso molecular promedio de 100 hasta 1.000 Dalton
- Mezclas técnicas de oligogliceroles con un grado de condensación propia de 1,5 hasta 10, tales como por ejemplo unas mezclas técnicas de digliceroles con un contenido de digliceroles de 40 hasta 50 % en peso
- Compuestos de metilol, en particular trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol y di(pentaeritritol)
- (Alquil inferior)-glucósidos en particular los que tienen de 1 hasta 4 átomos de carbono en el radical alquilo, tales como por ejemplo metil- y butil-glucósido

- Alcoholes de azúcares con 5 hasta 12 átomos de carbono, tales como por ejemplo sorbitol o manitol
- Azúcares con 5 hasta 12 átomos de carbono, tales como por ejemplo glucosa o sacarosa
- Amino-azúcares tales como por ejemplo glucamina.

5 Como sustancias activas de desodorantes entran en consideración p.ej. los agentes ocultadores o enmascaradores de olores tales como los habituales constituyentes de perfumes, absorbentes de olores, por ejemplo los silicatos estratificados que se describen en el documento de publicación de solicitud de patente alemana DE-40 09 347, y de éstos en particular montmorillonita, caolinita, illita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita, bentonita, esmectita, y además por ejemplo sales de zinc del ácido ricinoleico. Son asimismo apropiados unos agentes inhibidores de gérmenes (germicidas), en los que se han de incorporar las emulsiones del tipo de aceite en agua conformes al invento. Unas sustancias ventajosas son por ejemplo 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxi-difenil-éter (irgasán), 1,6-di-(4-cloro-fenil-biguanido)-hexano (clorhexidina), 3,4,4'-tricloro-carbanilida, compuestos de amonio cuaternarios, aceite de clavel, aceite de menta, aceite de tomillo, citrato de trietilo, farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol), etilhexil-gliceril-éter, caprilato de poliglicerilo-3 (TEGO® Cosmo P813, de Degussa), así como los agentes activos que se describen en los documentos de publicación de solicitudes de patentes alemanas DE-198 55 934, DE-37 40 186, DE-39 38 140, DE-42 04 321, DE-42 29 707, DE-42 29 737, DE-42 38 081, DE-43 09 372 y DE-43 24 219 y en el documento EP-666 732. Otras sustancias activas de antitranspirantes usuales se pueden utilizar asimismo de manera ventajosa en las formulaciones conformes al invento, en particular agentes astringentes, por ejemplo cloruros de aluminio de carácter básico, tales como clorhidrato de aluminio ("ACH") y sales de aluminio, zirconio y glicina ("ZAG").

20 Como agentes repelentes de los insectos entran en cuestión N,N-dietil-m-toluamida, 1,2-pentanodiol o el Insect Repellent 3535.

Como agentes autobronceadores se adecuan p.ej. dihidroxiacetona y eritrolosa.

25 Como apropiados agentes conservantes pueden emplearse por ejemplo mezclas de ésteres de alquil-parabenos individuales o múltiples con fenoxietanol. De manera preferida, en el caso de los ésteres de alquil-parabenos se trata de metil-parabeno, etil-parabeno, propil-parabeno y/o butil-parabeno. En vez de fenoxietanol se pueden utilizar también otros alcoholes, tales como por ejemplo el alcohol bencílico o etanol. Además de esto se pueden emplear también otros usuales agentes de conservación tales como por ejemplo ácido sórbico o benzoico, ácido salicílico, 2-bromo-2-nitro-propano-1,3-diol, cloro-acetamida, diazolidinil urea, DMDM hidantoína, butilcarbamato de yodopropinilo, hidroximetilglicinatos de sodio o la combinación de la clorometil- y la metil-isotiazolina.

30 Como aceites de perfumes se han de mencionar unas mezclas de sustancias odoríferas naturales y sintéticas. Unas sustancias odoríferas naturales son extractos de flores (de lirio, lavándula, rosas, jazmín, nerolí e ylang-ylang), de tallos y hojas (de geranio, pachulí y petitgrain (= grano pequeño de naranja), de frutas (de anís, cilantro, comino y enebro), de cáscaras de frutas (de bergamota, limón y naranja), de raíces (de macis, angélica, apio, cardamomo, Costus, iris y tomillo), agujas, pinochas y ramas (de picea, abeto, pino y pino mugo), resinas y bálsamos (de galbanum, elemí, benjuí, mirra, olíbanum y opoponax). Además, entran en cuestión sustancias en bruto (materias primas) de animales, tales como por ejemplo el civeto y el castoreum. Unos típicos compuestos de sustancias odoríferas sintéticas son unos productos del tipo de los/las ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes y hidrocarburos. Unos compuestos de sustancias odoríferas del tipo de los ésteres son p.ej. acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-terc.-butil-ciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de dimetil-bencil-carbinilo, acetato de fenil-etilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, fenil-glicinato de etilo y metilo, propionato de alil-ciclohexilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. Entre los éteres se cuentan por ejemplo los bencil-etil-éteres, entre los aldehídos se cuentan p.ej. los alcanales lineales con 8 hasta 18 átomos de carbono, citral, citronelal, citroneliloxi-acetaldehído, aldehído ciclámico, hidroxí-citronelal, lilial y burjonal (bourgeonal), entre las cetonas se cuentan p.ej. las iononas, α -isometil-ionona y metil-cedril-cetona, entre los alcoholes se cuentan anetol, citronelol, eugenol, isoeugenol, geraniol, linalool, alcohol fenil-etílico y terpineol, a los hidrocarburos pertenecen principalmente los terpenos y bálsamos. Se prefieren, sin embargo, unas mezclas de diferentes sustancias odoríferas, que generan en común una agradable nota de fragancia. También los aceites esenciales de más pequeña volatilidad, que en la mayor parte de los casos se utilizan como componentes de aromas, son adecuados como aceites de perfumes; p.ej. aceite de salvia, aceite de manzanilla, aceite de clavel, aceite de melisa, aceite de hierbabuena, aceite de hojas de canela, aceite de flores de tilo, aceite de bayas de enebro, aceite de vetiver, aceite de olíbano, aceite de galbanum, aceite de láudano y aceite de lavandina. De manera preferida, se emplean aceite de bergamota, dihidro-mircenol, lilial, liral, citronelol, alcohol fenil-etílico, aldehído α -hexil-cinámico, geraniol, bencil-acetona, aldehído ciclámico, linalool, Boisambrene Forte, ambroxano, indol, hediona, sandelice, aceite de limón, aceite de mandarina, aceite de naranja, glicolato de alilo y amilo, ciclovertal, aceite de lavandina, aceite de salvia moscatel, β -damascona, aceite de geranio Bourbon, salicilato de ciclohexilo, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, evernil, iraldeína gamma, ácido fenil-acético, acetato de geraniol, acetato de bencilo, óxido de rosas, romillato, irotilo y floramato, a solas o en mezclas.

Como sustancias colorantes se pueden utilizar las sustancias apropiadas y admitidas para finalidades cosméticas, tal como están recopiladas por ejemplo en la publicación "agentes colorantes cosméticos" de la Comisión de

Colorantes de la Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, páginas 81 hasta 106. Estos colorantes se emplean usualmente en unas concentraciones de 0,001 hasta 0,1 % en peso, referidas a la mezcla total.

5 Como sustancias activas biógenas han de entenderse por ejemplo tocoferol, acetato de tocoferol, palmitato de tocoferol, ácido ascórbico, un ácido desoxirribonucleico, la coenzima Q10, retinol, bisabolol, alantoína, fitantrol, pantenol, ácidos AH (alfa hidroxiaácidos), aminoácidos, ácido hialurónico, creatina (y derivados de creatina), guanidina (y derivados de guanidina), ceramidas, fitoesfingosina (y derivados de fitoesfingosina), esfingosina (y derivados de esfingosina), pseudoceramidas, aceites esenciales, péptidos, materiales hidrolizados de proteínas, extractos de plantas y complejos vitamínicos.

10 Ejemplos de síntesis:

Ejemplo 1

15 La preparación del éster de poliglicerol se efectúa en 2 etapas, que transcurren de una manera de por sí conocida. En primer lugar se esterifica un poliglicerol con un ácido graso. 94,8 g (0,33 moles) de ácido isoesteárico y 17,4 g (0,086 moles) de ácido sebáico se esterifican con 67,6 g de un poliglicerol en la primera etapa a 240 °C mediando conducción de nitrógeno a su través. El poliglicerol está caracterizado por su índice de hidroxilo de 1.080. Después de un período de tiempo de reacción de 2 horas a esta temperatura el índice de acidez (IA) fue < 10. Luego se añaden a 240 °C 120 g de un ácido polirricinoleico, haciendo pasar nitrógeno a su través. El ácido polirricinoleico está caracterizado por su índice de acidez. Éste está situado entre 100 y 30, de manera preferida entre 60 y 40. A continuación la tanda es agitada a 240 °C durante tanto tiempo hasta que el IA sea < 5.

20 Ejemplo 2

25 La preparación del éster de poliglicerol se efectúa en 2 etapas, que transcurren de una manera de por sí conocida. En primer lugar se esterifica un poliglicerol con un ácido graso. 103,8 g (0,36 moles) de ácido isoesteárico y 17,4 g (0,086 moles) de ácido sebáico se esterifican con 67,6 g de un poliglicerol en la primera etapa a 240 °C mediando conducción de nitrógeno a su través. El poliglicerol está caracterizado por su índice de hidroxilo de 1.080. Después de un período de tiempo de reacción de 2 horas a esta temperatura el índice de acidez fue < 10. Luego se añaden a 240 °C 111 g de un ácido polirricinoleico, haciendo pasar nitrógeno a su través. El ácido polirricinoleico está caracterizado por su índice de acidez. Éste está situado entre 100 y 30, de manera preferida entre 60 y 40. A continuación la tanda es agitada a 240 °C durante tanto tiempo hasta que el IA sea < 5.

Ejemplo 3

30 La preparación del éster de poliglicerol se efectúa en 2 etapas, que transcurren de una manera de por sí conocida. En primer lugar se esterifica un poliglicerol con un ácido graso. 94,8 g (0,33 moles) de ácido isoesteárico y 17,4 g (0,086 moles) de ácido sebáico se esterifican con 67,6 g de un poliglicerol en la primera etapa a 240 °C mediando conducción de nitrógeno a su través. El poliglicerol está caracterizado por su índice de hidroxilo de 1.080. Después de un período de tiempo de reacción de 2 horas a esta temperatura el índice de acidez fue < 10. Luego se añaden a 35 240 °C 96 g de un ácido polirricinoleico, haciendo pasar nitrógeno a su través. El ácido polirricinoleico está caracterizado por su índice de acidez. Éste está situado entre 100 y 30, de manera preferida entre 60 y 40. A continuación la tanda es agitada a 240 °C durante tanto tiempo hasta que el IA sea < 5.

Ejemplo 4

40 La preparación del éster de poliglicerol se efectúa en 2 etapas, que transcurren de una manera de por sí conocida. En primer lugar se esterifica un poliglicerol con un ácido graso. 120 g (0,42 moles) de ácido isoesteárico y 17,4 g (0,086 moles) de ácido sebáico se esterifican con 67,6 g de un poliglicerol en la primera etapa a 240 °C mediando conducción de nitrógeno a su través. El poliglicerol está caracterizado por su índice de hidroxilo de 1.080. Después de un período de tiempo de reacción de 2 horas a esta temperatura el índice de acidez fue < 10. Luego se añaden a 45 240 °C 94,8 g de un ácido polirricinoleico, haciendo pasar nitrógeno a su través. El ácido polirricinoleico está caracterizado por su índice de acidez. Éste está situado entre 100 y 30, de manera preferida entre 60 y 40. A continuación la tanda es agitada a 240 °C durante tanto tiempo hasta que el IA sea < 5.

Ejemplo 5

50 La preparación del éster de poliglicerol se efectúa en 2 etapas, que transcurren de una manera de por sí conocida. En primer lugar se esterifica un poliglicerol con un ácido graso. 94,8 g (0,33 moles) de ácido isoesteárico y 17,4 g (0,086 moles) de ácido sebáico se esterifican con 67,6 g de un poliglicerol en la primera etapa a 240 °C mediando conducción de nitrógeno a su través. El poliglicerol está caracterizado por su índice de hidroxilo de 1.140. Después de un período de tiempo de reacción de 2 horas a esta temperatura el índice de acidez fue < 10. Luego se añaden a

240 °C 120 g de un ácido polirricinoleico, haciendo pasar nitrógeno a su través. El ácido polirricinoleico está caracterizado por su índice de acidez. Éste está situado entre 100 y 30, de manera preferida entre 60 y 40. A continuación la tanda es agitada a 240 °C durante tanto tiempo hasta que el IA sea < 5.

Ejemplo 6

5 La preparación del éster de poliglicerol se efectúa en 2 etapas, que transcurren de una manera de por sí conocida. En primer lugar se esterifica un poliglicerol con un ácido graso. 94,8 g (0,33 moles) de ácido isoesteárico y 17,4 g (0,086 moles) de ácido sebácico se esterifican con 67,6 g de un poliglicerol en la primera etapa a 240 °C mediando conducción de nitrógeno a su través. El poliglicerol está caracterizado por su índice de hidroxilo de 850. Después de un período de tiempo de reacción de 2 horas a esta temperatura el índice de acidez fue < 10. Luego se añaden a 10 240 °C 120 g de un ácido polirricinoleico, haciendo pasar nitrógeno a su través. El ácido polirricinoleico está caracterizado por su índice de acidez. Éste está situado entre 100 y 30, de manera preferida entre 60 y 40. A continuación la tanda es agitada a 240 °C durante tanto tiempo hasta que el IA sea < 5.

Ejemplo 7

15 La preparación del éster de poliglicerol se efectúa en 2 etapas, que transcurren de una manera de por sí conocida. En primer lugar se esterifica un poliglicerol con un ácido graso. 103,8 g (0,36 moles) de ácido isoesteárico y 17,4 g (0,086 moles) de ácido sebácico se esterifican con 67,6 g de un poliglicerol en la primera etapa a 240 °C mediando conducción de nitrógeno a su través. El poliglicerol está caracterizado por su índice de hidroxilo de 1.080. Después de un período de tiempo de reacción de 2 horas a esta temperatura el índice de acidez fue < 10. Luego se añaden a 20 240 °C 90 g de un ácido polirricinoleico y 22 g de un ácido poli(hidroxi-esteárico), haciendo pasar nitrógeno a su través. El ácido polirricinoleico está caracterizado por su índice de acidez. Éste está situado entre 100 y 30, de manera preferida entre 60 y 40. A continuación la tanda es agitada a 240 °C durante tanto tiempo hasta que el IA sea < 5.

Ejemplos de uso:

25 Las siguientes emulsiones presentadas como ejemplos deben explicar con mayor detalle el objeto del invento, sin restringirlo a estos ejemplos. Los datos de concentraciones en todos los ejemplos se indican como % en peso. Cuando no se señala otra cosa distinta, las emulsiones se preparan calentando las fases oleosas en primer lugar a 80 °C. A continuación, la fase acuosa se incorporó por agitación en el transcurso de aproximadamente 5 hasta 10 minutos en la fase oleosa. Después de haberse terminado la introducción por agitación se homogeneiza brevemente. Cuando las emulsiones del tipo W/O se habían enfriado por debajo de 30 °C, se homogeneizó una 30 segunda vez.

Emulsiones 1 hasta 6

35 Las emulsiones 1 hasta 6 deben mostrar en particular que, con ayuda del éster parcial de poliglicerol conforme al invento, era posible obtener unas lociones con una viscosidad manifiestamente más baja que con unos agentes emulsionantes del tipo W/O exentos de PEG, obtenibles actualmente en el mercado.

Como agentes emulsionantes del estado de la técnica se emplearon un polirricinoleato de poliglicerilo-3 y un di-poli(hidroxi-estearato) de poliglicerilo-2.

Emulsiones		1 %	2 %	3 %
A	Éster parcial de poliglicerol del Ej. 1	2,00		
	Polirricinoleato de poliglicerilo-3		2,00	
	Di-poli(hidroxi-estearato) de poliglicerilo-2			2,00
	Aceite de ricino hidrogenado	0,10	0,10	0,10
	Cera microcristalina	0,10	0,10	0,10
	Paraffinum Perliquidum	9,40	9,40	9,40
	Palmitato de etilhexilo	9,40	9,40	9,40
B	Glicerol	3,00	3,00	3,00
	MgSO ₄ *7H ₂ O	1,50	1,50	1,50
	Bronopol	0,05	0,05	0,05
	Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100
	Estabilidad	estable	Estable	-15 °C**
	Viscosidad* [Pas]	14	28	31

* Brookfield RVT husillo 5, 10 rpm

** Separación de agua en el caso de dos ciclos de congelación y descongelación a 25 °C/-15 °C.

	Emulsiones	4 %	5 %	6 %
A	Éster parcial de poliglicerol del Ej. 1	2,00		
	Polirricinoleato de poliglicerilo-3		2,00	
	Di-poli(hidroxi-estearato) de poliglicerilo-2			2,00
	Aceite de ricino hidrogenado	0,10	0,10	0,10
	Cera microcristalina	0,10	0,10	0,10
	Palmitato de etilhexilo	9,40	9,40	9,40
	Triglicéridos de ácido caprílico/cáprico	9,40	9,40	9,40
B	Glicerol	3,00	3,00	3,00
	MgSO ₄ *7H ₂ O	1,50	1,50	1,50
	Bronopol	0,05	0,05	0,05
	Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100
	Estabilidad	estable	estabe	-15°C**
	Viscosidad* [Pas]	21	36	32

* Brookfield RVT husillo 5, 10 rpm

** separación de agua en el caso de dos ciclos de congelación y descongelación a 25 °C/-15 °C.

- 5 Las emulsiones presentadas como ejemplos muestran de un modo manifiesto, mediante la utilización de diferentes fases oleosas, que un éster parcial de poliglicerol conforme al invento conduce a unas viscosidades manifiestamente más bajas de las emulsiones que las que son posibles con los agentes emulsionantes del tipo W/O exentos de PEG que son usuales para el estado de la técnica.

Al mismo tiempo, las emulsiones preparadas con ayuda del éster parcial de poliglicerol del Ejemplo 1 mostraron una excelente sensación ligera de la piel.

- 10 Junto a una excelente estabilidad frente al calor y de la viscosidad, el éster parcial de poliglicerol de acuerdo con el invento del Ejemplo 1 se distingue también por una sobresaliente estabilidad en frío de las emulsiones.

Emulsiones 7 hasta 10

- 15 Las emulsiones 7 hasta 10 deben mostrar en particular que con ayuda del éster parcial del poliglicerol de acuerdo con el invento es posible obtener unas emulsiones del tipo W/O muy fluidas y estables con un gran número de diferentes aceites. En particular, la emulsión del Ejemplo 10, que contiene mayores cantidades de ciclopentasiloxano, se distingue por una excelente sensación ligera de la piel.

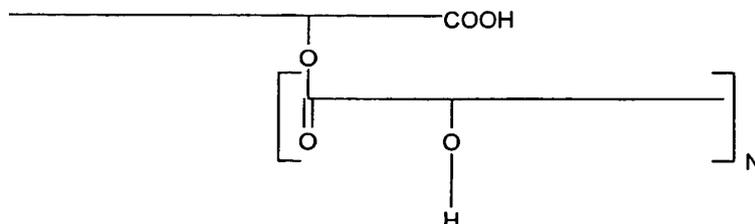
	Emulsiones	7 %	8 %	9 %	10 %
A	Éster parcial de poliglicerol del Ej. 2	2,50	2,50	2,00	2,00
	Aceite de ricino hidrogenado	0,25	0,25	0,25	0,10
	Cera microcristalina	0,25	0,25	0,25	0,10
	Isohexadecanos	5,00			
	Etil-hexanoato de cetearilo	5,00	7,00		
	Estearato de etil-hexilo	7,00			
	Carbonato de dietil-hexilo		8,00	8,50	8,90
	Aceite de yoyoba		4,00		
	Triisoestearina			3,00	
	Paraffinum Perliquidum			10,0	
	Ciclopentasiloxano				8,90
B	Glicerol	3,00	3,00	3,00	3,00
	MgSO ₄ *7H ₂ O	1,50	1,50	1,50	1,50
	Pantenol	0,50	0,50	0,50	
	Bronopol	0,05	0,05	0,05	0,05
	Etanol	3,00			
	Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
	Estabilidad	estable	estable	estable	estable
	Viscosidad* [Pas]	17	15	12	11

* Brookfield RVT husillo 5, 10 rpm

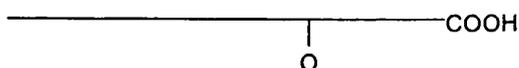
REIVINDICACIONES

1. Ésteres parciales de poligliceroles de un ácido polirricinoleico y unos ácidos carboxílicos plurifuncionales, obtenibles por esterificación

- 5 a) de una mezcla de poligliceroles con
b) por lo menos un poli(ácido ricinoleico) de la fórmula general 1



en la que



10 es el radical del ácido ricinoleico $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ y eventualmente del ácido hidroxi-esteárico $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$,

N significa desde 1 hasta 10, y eventualmente

b1) un poli(ácido hidroxi-esteárico) y

15 c) por lo menos un ácido di- y/o tricarbóxico de acuerdo con unos procedimientos de por sí conocidos, caracterizados por que

en la esterificación se emplea adicionalmente

d) por lo menos un ácido graso o una lactona como componente de ácido graso.

20 2. Ésteres parciales de poligliceroles de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que las mezclas de poligliceroles de acuerdo con a) tienen un grado medio de condensación de 1 hasta 11, de manera preferida de 2 hasta 6.

3. Ésteres parciales de poligliceroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizados por que el ácido polirricinoleico de acuerdo con b) tiene un grado medio de condensación de 1 hasta 10, de manera preferida de 2 hasta 8.

25 4. Ésteres parciales de poligliceroles de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizados por que los ácidos di- y/o tricarbóxicos de acuerdo con c) son unos ácidos di- y/o tricarbóxicos alifáticos, lineales o ramificados, y tienen de 2 hasta 36 átomos de C, de manera preferida de 3 hasta 12 átomos de C.

30 5. Ésteres parciales de poligliceroles de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizados por que los ácidos grasos de acuerdo con d) son unos ácidos monobásicos saturados o insaturados, lineales o ramificados, con 6 hasta 22 átomos de C.

6. Ésteres parciales de poligliceroles de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizados por que entre un 20 % y 75 % de los grupos OH de la mezcla de poligliceroles están esterificados.

7. Ésteres parciales de poligliceroles de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, preparados por esterificación

- 35 a) de 1,0 mol de grupos OH de la mezcla de poligliceroles con
b) de 0,01 hasta 0,5 moles de grupos COOH del ácido polirricinoleico y
c) de 0,01 hasta 0,5 moles de grupos COOH de por lo menos un ácido di- y/o tricarbóxico y
d) de 0,01 hasta 0,9 moles de grupos COOH de los ácidos grasos con 6 hasta 22 átomos de C,

con la condición de que la suma de los grupos COOH ha de corresponder aproximadamente a un 20 hasta 75 % de los grupos OH de la mezcla de poligliceroles.

5 8. Ésteres parciales de poligliceroles de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, preparados por esterificación

- a) de 1,0 mol de grupos OH de la mezcla de poligliceroles con
 - b) de 0,01 hasta 0,5 moles de grupos COOH del ácido polirricinoleico y
 - c) de 0,01 hasta 0,5 moles de grupos COOH de por lo menos un ácido di- y/o tricarbóxico y
- 10 con la condición de que la suma de los grupos COOH ha de corresponder aproximadamente a un 20 hasta 75 % de los grupos OH de la mezcla de poligliceroles.

9. Procedimiento para la preparación de los ésteres parciales de poligliceroles de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque

en la primera etapa se esterifica un poliglicerol hasta llegar a un grado de esterificación de 10 hasta 70 % con un ácido graso o una lactona como componente de ácido graso y unos ácidos di- y/o tricarbóxicos y

15 en la segunda etapa se esterifica con un ácido polirricinoleico hasta llegar a un grado de esterificación total de 20 hasta 75 % o porque

en la primera etapa se esterifica un poliglicerol hasta llegar a un grado de esterificación de 10 hasta 70 % con un ácido graso o una lactona como componente de ácido graso y un ácido polirricinoleico y

20 en la segunda etapa se esterifica con unos ácidos di- y/o tricarbóxicos hasta llegar a un grado de esterificación total de 20 hasta 75 %.

10. Preparados cosméticos, dermatológicos o farmacéuticos, que contienen por lo menos uno de los ésteres parciales de poligliceroles de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8, así como eventualmente unas usuales sustancias auxiliares y aditivas.

25 11. Agentes de tratamiento, cuidado y limpieza para usos domésticos e industriales, que contienen por lo menos uno de los ésteres parciales de poligliceroles de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8, así como eventualmente unas usuales sustancias auxiliares y aditivas.