

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 140**

51 Int. Cl.:

C07C 303/24 (2006.01)

C07C 305/10 (2006.01)

A61K 8/39 (2006.01)

A61K 8/36 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

C07C 69/33 (2006.01)

A61K 8/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2012** **E 12197117 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016** **EP 2743337**

54 Título: **Derivados de poliglicerina tensioactivos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.05.2017

73 Titular/es:

COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

BEHLER, ANSGAR;
CLASEN, FRANK;
FOLGE, ALMUD;
ANSMANN, ACHIM;
KAWA, ROLF y
WEICHOLD, CATHERINE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 612 140 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

Derivados de poliglicerina tensioactivos

Campo de la invención

5 La invención pertenece al campo de los compuestos tensioactivos y se refiere a nuevos derivados no iónicos y aniónicos de la poliglicerina para su utilización, entre otros, en cosmética.

Estado de la técnica

10 Los tensioactivos no iónicos obtienen sus propiedades tensioactivas a partir de un equilibrio entre los componentes moleculares hidrófilos e hidrófobos. En el caso de las partes hidrófobas se trata por regla general de restos hidrocarbonados alifáticos, por ejemplo ácidos grasos de cadena larga o también parafinas, mientras que como componentes hidrófilos se tienen en cuenta cadenas de poliglicol éter, hidratos de carbono o polioles.

15 A las unidades constructivas de polioliol más interesantes, que se utilizan en la síntesis de tensioactivos no iónicos, pertenecen los productos de autocondensación de la glicerina, que se denominan lingüísticamente no de la manera más apropiada poliglicerinas, aunque a este respecto se trata de mezclas estadísticas de homólogos de diferente grado de condensación. Así, a menudo también se denominan poliglicerinas di- y triglicerinas estadísticas. Las poliglicerinas contienen también pocas veces homólogos, en los que el grado de condensación medio se encuentra por encima de 10, de modo que en conjunto debería hablarse más bien de oligoglicerinas. Sin embargo, en la bibliografía se ha establecido el término poliglicerinas para este grupo de compuestos, que también deberá entenderse así en el contexto de la presente invención.

20 Una característica típica de los tensioactivos no iónicos es la existencia de un punto de enturbiamiento. Por esto se entiende un efecto, que tiene su origen en la solubilidad inversa de estos compuestos o, expresado de otro modo, a la circunstancia de que los tensioactivos no iónicos (especialmente aquellos que disponen de cadenas de poliglicol éter) son menos solubles en condiciones de calor que en condiciones de frío, es decir se enturbian al calentarse. El motivo de este comportamiento poco habitual es la alta solvatación de las cadenas hidrófilas, que se altera con el calentamiento, es decir en condiciones de calor se rompen los puentes de hidrógeno entre los oxígenos en la cadena hidrófila y los dipolos del agua y disminuye la solubilidad.

25 Aunque las poliglicerinas son fáciles de producir, son económicas, toxicológicamente inocuas así como muy hidrófilas y por tanto representan sustancias de partida ideales para la síntesis de tensioactivos no iónicos, hasta la fecha no han podido desplazar a los análogos más caros y que requieren un esfuerzo claramente mayor en la producción a base de polialquilenglicoles. Y esto incluso frente al trasfondo de que los materiales de partida necesarios para su producción (óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP)) tienen una base petroquímica y por consiguiente no representan materias primas regenerables y la producción y manipulación de OE y OP no está en absoluto exenta de reparos debido a su fácil inflamabilidad y su alta toxicidad.

35 En la práctica, sólo los ésteres de poliglicerinas con ácidos carboxílicos mono- o polivalentes han alcanzado una cierta importancia. Un éster de la poliglicerina con ácido polihidroxiesteárico se comercializa por ejemplo con el nombre Dehymuls[®] PGPH de la empresa BASF Personal Care & Nutrition GmbH como emulsionante cosmético. Uno de los motivos para el éxito incompleto de estos compuestos consiste en que las poliglicerinas presentan un índice de hidroxilo muy alto, es decir son extremadamente hidrófilas. Para compensar este grado de hidrofiliidad sería necesario un grado de esterificación alto, lo que sin embargo es difícil de conseguir por motivos estéricos. Por tanto, las poliglicerinas presentan por regla general un grado de esterificación de como máximo 2,2. Esto lleva a que apenas estén disponibles ésteres de poliglicerina con una hidrofiliidad reducida, es decir valores de HLB comparativamente reducidos en el intervalo de desde aproximadamente 10 hasta 12.

Por la solicitud de patente internacional WO 2010/009978 se conocen ésteres de mono-, di- o triglicerina etoxilados, en particular mezclas de mono- y diésteres, que están contenidos como solubilizantes en composiciones con contenido en tensioactivos para la limpieza de la piel y del cabello.

45 Por consiguiente, el objetivo de la presente invención ha consistido en derivatizar poliglicerinas de tal manera que se obtengan compuestos tensioactivos, cuya hidrofiliidad pueda ajustarse de manera dirigida. En particular deben poder producirse también derivados con valores de HLB por debajo de 12. En particular, el objetivo consistió en desarrollar tensioactivos no iónicos y/o aniónicos, que no contengan ninguna unidad de oligo- o polialquilenglicol en la molécula (libre de OE) y presenten un punto de enturbiamiento.

50 Descripción de la invención

El objeto de la invención son nuevos derivados de poliglicerina tensioactivos, que pueden obtenerse

(a) haciendo reaccionar productos de autocondensación de la glicerina con un grado de condensación medio de desde 1,1 hasta 10 con un agente de metilación, de modo que el producto de reacción presenta un índice de hidroxilo de al menos 100,

(b) separando la sal formada y sometiendo a continuación los metil éteres de poliglicerina así obtenidos a

5 (c) esterificación con ácidos monocarboxílicos con al menos 6 átomos de carbono y dado el caso

(d1) sulfatando los ésteres de éteres de poliglicerina obtenidos según c) con un agente de sulfatación adecuado o

(d2) esterificando adicionalmente los ésteres de éteres de poliglicerina obtenidos según c) con ácidos carboxílicos o sus anhídridos, que se seleccionan del grupo formado por ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, anhídrido de ácido succínico así como sus mezclas, o

10 (d3) esterificando los ésteres de éteres de poliglicerina obtenidos según c) con anhídrido del ácido maleico y sulfitándolos dado el caso a continuación.

A este respecto, se esterifican tales nuevos derivados de poliglicerina preferiblemente, en los que el índice de hidroxilo de los metil éteres de poliglicerina, que forman el componente (b), está reducido al menos un 10%, preferiblemente al menos un 25% y en particular al menos un 35%, con respecto al índice de hidroxilo de los productos de autocondensación de la glicerina, que forman el componente (a).

15 Sorprendentemente se ha encontrado que mediante la metilación así como la posterior esterificación de los metil éteres de poliglicerina así como dado el caso la posterior sulfatación, esterificación adicional o esterificación con anhídrido del ácido maleico y posterior sulfatación se obtienen derivados de éster de metil éter de poliglicerina con propiedades tensioactivas excelentes, en particular un alto rendimiento de emulsión. La metilación, preferiblemente
20 utilizando cloruro de metilo conduce a que se eterifique una parte de los grupos hidroxilo en las poliglicerinas y se reduzca la hidrofiliidad de la molécula. Las propiedades tensioactivas de un tensioactivo no iónico afloran cuando los metil éteres de poliglicerina se esterifican a continuación con ácidos monocarboxílicos con al menos 6 átomos de carbono de manera análoga a c). Estos ésteres de éteres de poliglicerina no iónicos pueden convertirse en tensioactivos aniónicos mediante derivatización como la sulfatación según (d1) o la esterificación con anhídrido del
25 ácido maleico y dado el caso posterior sulfatación según (d3). Otros derivados de poliglicerina no iónicos tensioactivos se obtienen cuando los ésteres metílicos de poliglicerina según c) se esterifican adicionalmente según (d2).

La metilación no está afectada por problemas estéricos, es decir estableciendo la cantidad utilizada molar de agente de metilación, tal como cloruro de metilo, puede ajustarse la hidrofiliidad del cuerpo de base de poliglicerina antes
30 de la posterior esterificación (c) y dado el caso la posterior derivatización (de d1 a d3) a la medida deseada. Expresado de otra manera, el valor de HLB puede regularse para los compuestos según la invención con la poliglicerina dada, reduciendo la polaridad de la poliglicerina mediante metilación a la medida deseada. El HLB puede afinarse entonces mediante la esterificación con el ácido monocarboxílico y las proporciones de utilización dadas de estos dos componentes así como por medio de la derivatización que sigue dado el caso.

35 Poliglicerinas

Las poliglicerinas en el sentido de la invención representan productos de autocondensación de la glicerina con un grado de condensación medio de desde 1,1 hasta 10, que se obtienen en presencia de compuestos alcalinos según procedimientos en sí conocidos del estado de la técnica. Sin embargo, de esta manera solo se obtienen mezclas, que además de diglicerina contienen además homólogos superiores así como cantidades no despreciables de
40 glicerina sin reaccionar. Di- y triglicerinas uniformes se ofrecen entre otros por la empresa Solvay.

Los derivados de poliglicerina según la invención con propiedades especialmente ventajosas se derivan preferiblemente de di- o triglicerinas estadísticas, que deben separarse de manera destilativa de estas mezclas, lo que está asociado a un alto esfuerzo de tiempo y energía. Alternativamente también puede condensarse glicerina en presencia de compuestos de silicato, como se describe por ejemplo en el documento EP 0548104 A1 (Henkel). A
45 este respecto, el agua de condensación se retira de la mezcla de reacción de manera continua y la reacción se interrumpe en cuanto haya precipitado la cantidad de agua necesaria en teoría para la formación de diglicerina.

Metil éteres de poliglicerina

Los metil éteres de poliglicerina como productos intermedios se obtienen mediante la reacción de las poliglicerinas con agente de metilación, preferiblemente cloruro de metilo.

50 Ventajosamente, las poliglicerinas se disuelven en un disolvente adecuado, por ejemplo alcohol isopropílico, se

mezclan con hidróxidos alcalinos sólidos tales como hidróxido de sodio y se hacen reaccionar a temperaturas de entre aproximadamente 40 y aproximadamente 90°C a presión con cloruro de metilo, que se añade por partes. Tras la reacción se mezcla el producto con etanol. A este respecto, el cloruro de sodio formado durante la reacción puede separarse mediante filtración. A continuación se separa mediante destilación el disolvente.

- 5 El objetivo de la metilación es reducir la hidrofiliidad de la poliglicerina a la medida deseada. Con este fin se mezclan por regla general por mol de poliglicerina de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 y preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 moles de grupos metilo, de modo que el índice de hidroxilo del metil éter de poliglicerina resultante asciende al menos a 100, preferiblemente a de aproximadamente 300 a aproximadamente 800 y en particular de aproximadamente 400 a aproximadamente 600.
- 10 Por la autocondensación de la poliglicerina están contenidos por regla general además residuos alcalinos, de modo que la sal se separa preferiblemente como cloruro alcalino.

Derivados de metil éteres de poliglicerina

Esterificación con ácidos monocarboxílicos

- 15 En una primera forma de realización se esterifican los metil éteres de poliglicerina con ácidos monocarboxílicos con al menos 6, preferiblemente de 6 a 22 átomos de carbono, seleccionándose estos en particular del grupo de los ácidos grasos lineales o ramificados, saturados o insaturados con de 6 a 22 átomos de carbono. Ejemplos típicos son ácido caprónico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido isoesteárico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido gadoleico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido erúxico, pero en particular ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico y sus mezclas técnicas.

- 20 Derivados de los ésteres de metil éteres de poliglicerina

Sulfatos de los ésteres de metil éteres de poliglicerina

En una forma de realización adicional, los ésteres de éteres de poliglicerina pueden estar derivatizados, preferiblemente de tal manera que se aumente el número de los grupos no iónicos o se introduzcan grupos aniónicos.

- 25 Un tipo de derivatización es su transformación en los sulfatos por medio de sulfatación. Como agentes de sulfatación, que actúan sobre los grupos hidroxilo todavía libres de la estructura principal de glicerina, se tienen en cuenta en particular trióxido de azufre, ácido clorosulfónico o ácido amidosulfónico. Explicaciones más detalladas con respecto al procedimiento y a las cantidades utilizadas se describen en relación con el procedimiento de producción de los derivados de sulfato.

- 30 Ésteres y dado el caso sulfitos de los ésteres de metil éteres de poliglicerina

En una forma de realización adicional se esterifican adicionalmente los ésteres de metil éteres de poliglicerina con ácidos carboxílicos o sus anhídridos, que se seleccionan del grupo formado por ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, anhídrido del ácido maleico y anhídrido de ácido succínico así como sus mezclas.

- 35 Como ácidos monocarboxílicos son adecuados los ácidos grasos ya mencionados, lineales o ramificados, saturados o insaturados con de 6 a 22 átomos de carbono.

Como ácidos dicarboxílicos o anhídridos, esterificados preferiblemente con de 2 a 36 y en particular de 6 a 12 átomos de carbono, seleccionándose estos del grupo formado por ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido tetradecanoico, ácido tápsico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido graso dimérico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico o sus mezclas.

- 40

Ácidos hidroxicarboxílicos adecuados son del grupo de ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido hidroxisteárico y ácido ricinoleico.

- 45 En el caso de una esterificación adicional con anhídrido del ácido maleico, dado el caso puede realizarse a continuación una sulfatación, con lo que resultan derivados de ésteres de éteres de poliglicerina de tipo sulfosuccinato, que se caracterizan por un grupo aniónico.

Por consiguiente, la presente invención incluye también productos, que pueden obtenerse cuando se esterifican

ésteres de metil éteres de poliglicerina con anhídrido del ácido maleico y a continuación se sulfitan con sulfito de sodio.

Procedimiento de producción

5 Un objeto adicional de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de derivados de poliglicerina tensioactivos, en el que

a. se hacen reaccionar productos de autocondensación de la glicerina con un grado de condensación medio de desde 1,1 hasta 10 con un agente de metilación, de modo que el producto de reacción presenta un índice de hidroxilo de al menos 100,

b. se separa la sal formada y se someten los metil éteres de poliglicerina así obtenidos a continuación a

10 c. esterificación con ácidos monocarboxílicos con al menos 6 átomos de carbono y dado el caso

(d1) se sulfatan los ésteres de éteres de poliglicerina obtenidos según c) con un agente de sulfatación adecuado o

(d2) se esterifican adicionalmente los ésteres de éteres de poliglicerina obtenidos según c) con ácidos carboxílicos o sus anhídridos, que se seleccionan del grupo formado por ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, anhídrido de ácido succínico así como sus mezclas, o

15 (d3) se esterifican los ésteres de éteres de poliglicerina obtenidos según c) con anhídrido del ácido maleico y dado el caso se sulfitan a continuación.

A este respecto, el índice de hidroxilo de los metil éteres de poliglicerina, que forman el componente (b), está reducido preferiblemente al menos un 10%, preferiblemente al menos un 25% y en particular al menos un 35% con respecto al índice de hidroxilo de los productos de autocondensación de la glicerina, que forman el componente (a).

20 Como agentes de metilación adecuados se tienen en cuenta halogenuros de metilo, en particular cloruro de metilo.

Esterificación de los metil éteres de poliglicerina

25 La esterificación de los metil éteres de poliglicerina con los ácidos monocarboxílicos puede tener lugar de manera en sí conocida; la adición de un catalizador no es necesaria por regla general. La reacción tiene lugar preferiblemente a de 100 a 120°C en particular a reflujo. A este respecto, los metil éteres de poliglicerina y los ácidos monocarboxílicos se utilizan (con respecto a las funciones carbonilo contenidas en la molécula) preferiblemente en una razón molar de desde aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 1:3,0 y en particular de aproximadamente 1:1,0 a aproximadamente 1:1,25. A este respecto, la esterificación puede tener lugar en presencia de disolventes orgánicos. A continuación de la esterificación, los ésteres ácidos pueden neutralizarse con bases acuosas, preferiblemente disolución de hidróxido de sodio o de potasio, amoníaco o alquilaminas, y disolverse o dispersarse en agua.

30 Sulfatación de los ésteres de metil éteres de poliglicerina

35 Para la sulfatación se utilizan agentes de sulfatación, que actúan sobre los grupos hidroxilo libres de la estructura principal de glicerina. Se tienen en cuenta en particular trióxido de azufre, ácido clorosulfónico o ácido amidosulfónico. El trióxido de azufre es un agente de sulfatación muy oxidante, de modo que en caso de utilizarlo existe siempre el peligro de que se produzcan alteraciones de color del producto. Esto puede reducirse mediante complejación o sulfatación de disolvente. Por tanto, preferiblemente se utiliza ácido clorosulfónico; alternativamente también puede usarse ácido amidosulfónico. Sin embargo, de esta manera no puede obtenerse ninguna sal alcalina. La reacción se dirige debido a su fuerte exotermicidad por regla general de tal manera que el agente de sulfatación se dosifica gota a gota y la reacción se mantiene por debajo de 80°C con ayuda de un agente refrigerante. Con respecto a los grupos hidroxilo libres, la cantidad utilizada molar debe encontrarse a de aproximadamente 1:0,2 a aproximadamente 1:2,0 y preferiblemente de aproximadamente 1:0,5 a aproximadamente 1:2,5.

40

Esterificación de los ésteres de metil éteres de poliglicerina

45 La esterificación adicional de los ésteres de metil éteres de poliglicerina conduce a la introducción de grupos no iónicos adicionales y con ello a una actividad superficial modificada. Esta esterificación adicional puede tener lugar de manera en sí conocida tanto con los ácidos monocarboxílicos, los ácidos dicarboxílicos como sus anhídridos ya descritos; por regla general no es necesaria la adición de un catalizador. La reacción tiene lugar preferiblemente a de 100 a 120°C en particular a reflujo. A este respecto, los metil éteres de poliglicerina y los ácidos monocarboxílicos se utilizan (con respecto a las funciones carbonilo contenidas en la molécula) preferiblemente en una razón molar de

desde aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 1:3,0 y en particular de aproximadamente 1:1,0 a aproximadamente 1:1,25. A este respecto, la esterificación puede tener lugar en presencia de disolventes orgánicos. A continuación de la esterificación, los ésteres ácidos pueden neutralizarse con bases acuosas, preferiblemente disolución de hidróxido de sodio o de potasio, amoníaco o alquilaminas, y disolverse o dispersarse en agua.

- 5 En el caso de la esterificación con ácidos hidroxycarboxílicos, especialmente ácido cítrico, esta puede realizarse sin embargo también en ausencia de disolvente.

Sulfitación

- 10 Mientras que a través de la esterificación de los ésteres de metil éteres de poliglicerina se obtienen tensioactivos no iónicos, pueden obtenerse tensioactivos aniónicos de tipo sulfosuccinato, haciendo reaccionar los productos de esterificación de los ésteres de metil éteres de poliglicerina con anhídrido del ácido maleico a continuación con disolución acuosa de sulfito alcalino. A este respecto, la razón de utilización molar entre maleinato y sulfito puede ascender a de aproximadamente 1:0,5 a aproximadamente 1:1,5.

Aplicabilidad industrial

- 15 Los nuevos compuestos no iónicos tensioactivos según la invención presentan a diferencia de las poliglicerinas no derivatizadas un punto de enturbiamiento y se asemejan en sus propiedades a los poliglicol éteres de alcoholes grasos. Por tanto, un objeto adicional de la presente invención se refiere al uso de los nuevos derivados de éteres de poliglicerina como emulsionantes o emolientes, preferiblemente en preparaciones cosméticas, en las que pueden estar contenidos en cantidades de desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 20, preferiblemente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 15 y en particular de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 10% en peso. Campos de utilización alternativos son por ejemplo la polimerización en emulsión, la producción de barnices, pinturas así como preparaciones químicas para la agricultura.

Preparaciones cosméticas

- 25 Los nuevos compuestos tensioactivos según la invención pueden utilizarse como aditivos, especialmente como emulsionantes o emolientes en preparaciones cosméticas. Estos agentes pueden contener coadyuvantes y aditivos típicos adicionales, como por ejemplo tensioactivos suaves, cuerpos oleosos, coemulsionantes, ceras de brillo nacarado, sustancias que dan consistencia, espesantes, superengrasantes, estabilizantes, polímeros, compuestos de silicona, grasas, ceras, lecitinas, fosfolípidos, factores de protección frente a la luz UV, agentes humectantes, principios activos biogénicos, antioxidantes, agentes desodorantes, agentes antitranspirantes, agentes anticasca, agentes formadores de película, agentes de hinchamiento, repelentes de insectos, autobronceadores, inhibidores de tirosina (agentes despigmentantes), hidrótopos, solubilizantes, conservantes, aceites de perfume, colorantes y similares.

A. Tensioactivos

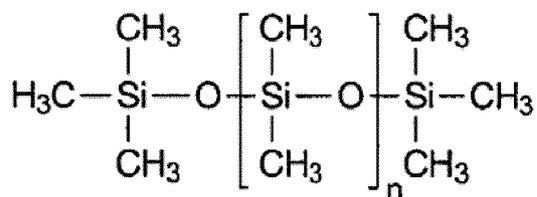
- 35 Como sustancias tensioactivas pueden estar contenidos tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros o zwitteriónicos, cuyo porcentaje en los agentes asciende habitualmente a de aproximadamente el 1 al 70, preferiblemente del 5 al 50 y en particular del 10 al 30% en peso. Ejemplos típicos de tensioactivos aniónicos son jabones, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos, olefinasulfonatos, alquil etersulfonatos, etersulfonatos de glicerina, sulfonatos de éster α -metílico, ácidos sulfograsos, alquilsulfatos, alquil etersulfatos, etersulfatos de glicerina, etersulfatos de ácidos grasos, hidroxietersulfatos mixtos, (eter)sulfatos de monoglicéridos, (eter)sulfatos de amidas de ácidos grasos, mono- y dialquilsulfosuccinatos, mono- y dialquilsulfosuccinamatos, sulfotriglicéridos, jabones de amida, ácidos etercarboxílicos y sus sales, isetionatos de ácidos grasos, sarcosinatos de ácidos grasos, taururos de ácidos grasos, N-acilaminoácidos, tales como por ejemplo lactilato de acilo, tartrato de acilo, glutamato de acilo y aspartato de acilo, sulfatos de alquiloligoglucósidos, condensados de ácidos grasos proteicos (en particular productos vegetales a base de trigo) y alquil(eter)fosfatos. Siempre que los tensioactivos aniónicos contengan cadenas de poliglicol éter, estos pueden presentar una distribución de homólogos convencional, sin embargo preferiblemente una restringida. Ejemplos típicos de tensioactivos no iónicos son poliglicol éteres de alcoholes grasos, poliglicol éteres de alquilfenol, ésteres poliglicólicos de ácidos grasos, poliglicol éteres de amidas de ácidos grasos, poliglicol éteres de aminas grasas, triglicéridos alcoxilados, éteres mixtos o formales mixtos, dado el caso alqu(en)iloligoglucósidos parcialmente oxidados o derivados de ácido glucurónico, N-alquilglucamidas de ácidos grasos, hidrolizados de proteína (en particular productos vegetales a base de trigo), ésteres de ácidos grasos de polioliol, ésteres de azúcar, ésteres de sorbitano, polisorbitatos y óxidos de amina. Siempre que los tensioactivos no iónicos contengan cadenas de poliglicol éter, estos pueden presentar una distribución de homólogos convencional, pero preferiblemente una restringida. Ejemplos típicos de tensioactivos catiónicos son compuestos de amonio cuaternario, como por ejemplo el cloruro de dimetildiestearilamonio, y esterquats, en particular sales de ésteres de trialcanolaminas de ácidos grasos. Ejemplos típicos de tensioactivos anfotéricos o zwitteriónicos son alquilbetaínas, alquilamidobetaínas, aminopropionatos, aminoglicinatos, imidazolinibetaínas y sulfobetaínas. En el caso de dichos

tensioactivos se trata exclusivamente de compuestos conocidos. Ejemplos típicos de tensioactivos suaves especialmente adecuados, es decir especialmente compatibles con la piel, son poliglicol etersulfatos de alcoholes grasos, sulfatos de monoglicéridos mono- y/o dialquilsulfosuccinatos, isetionatos de ácidos grasos, sarcosinatos de ácidos grasos, taururos de ácidos grasos, glutamatos de ácidos grasos, α -olefinsulfonatos, ácidos etercarboxílicos, alquiloligoglucósidos, glucamidas de ácidos grasos, alquilamidobetainas, anfoacetales y/o condensados de ácidos grasos proteicos, estos últimos preferiblemente a base de proteínas de trigo.

B. Cuerpos oleosos

Como cuerpos oleosos se tienen en cuenta por ejemplo alcoholes de Guerbet a base de alcoholes grasos con de 6 a 18, preferiblemente de 8 a 10 átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos C_6-C_{22} lineales con alcoholes grasos C_6-C_{22} lineales o ramificados o ésteres de ácidos carboxílicos C_6-C_{13} ramificados con alcoholes grasos C_6-C_{22} lineales o ramificados, como por ejemplo miristato de miristilo, palmitato de miristilo, estearato de miristilo, isoestearato de miristilo, oleato de miristilo, behenato de miristilo, erucato de miristilo, miristato de cetilo, palmitato de cetilo, estearato de cetilo, isoestearato de cetilo, oleato de cetilo, behenato de cetilo, erucato de cetilo, miristato de estearilo, palmitato de estearilo, estearato de estearilo, isoestearato de estearilo, oleato de estearilo, behenato de estearilo, erucato de estearilo, miristato de isoestearilo, palmitato de isoestearilo, estearato de isoestearilo, isoestearato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, behenato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, miristato de oleílo, palmitato de oleílo, estearato de oleílo, isoestearato de oleílo, oleato de oleílo, behenato de oleílo, erucato de oleílo, miristato de behenilo, palmitato de behenilo, estearato de behenilo, isoestearato de behenilo, oleato de behenilo, behenato de behenilo, erucato de behenilo, miristato de erucilo, palmitato de erucilo, estearato de erucilo, isoestearato de erucilo, oleato de erucilo, behenato de erucilo y erucato de erucilo. Además son adecuados ésteres de ácidos grasos C_6-C_{22} lineales con alcoholes ramificados, en particular 2-etilhexanol, ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos $C_{18}-C_{38}$ con alcoholes grasos C_6-C_{22} lineales o ramificados, en particular malato de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polivalentes (como por ejemplo propilenglicol, dimerdiol o trimetriol) y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos a base de ácidos grasos C_6-C_{10} , mezclas de mono-/di-/triglicéridos líquidas a base de ácidos grasos C_6-C_{18} , ésteres de alcoholes grasos C_6-C_{22} y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos C_2-C_{12} con alcoholes lineales o ramificados con de 1 a 22 átomos de carbono o polioles con de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos C_6-C_{22} lineales y ramificados, como por ejemplo carbonato de dicapriliilo (Cetiol® CC), carbonatos de Guerbet a base de alcoholes grasos con de 6 a 18, preferiblemente de 8 a 10 átomos de C, ésteres del ácido benzoico con alcoholes C_6-C_{22} lineales y/o ramificados (por ejemplo Finsolv® TN), dialquil éteres lineales o ramificados, simétrico o asimétricos con de 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, como por ejemplo dicapriliil éter (Cetiol® OE), productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites de silicona (ciclometiconas, tipos de siliciometicona entre otros) y/o hidrocarburos alifáticos o nafténicos, como por ejemplo escualano, escualeno o dialquilociclohexanos.

Como cuerpos oleosos adicionales se tienen en cuenta por ejemplo aceites de silicona. Pueden encontrarse como aceites de silicona cíclicos y/o lineales. Los aceites de silicona son compuestos poliméricos sintéticos de alto peso molecular, en los que átomos de silicio están enlazados a modo de cadenas o de red a través de átomos de oxígeno y las valencias restantes del silicio están saturadas mediante restos hidrocarbonados (en la mayoría de los casos grupos metilo, con menor frecuencia grupos etilo, propilo, fenilo, entre otros). Sistemáticamente, los aceites de silicona se denominan poliorganosiloxanos. Los poliorganosiloxanos sustituidos con metilo, que representan los compuestos de este grupo más importantes en cuanto a cantidad y se caracterizan por la siguiente fórmula estructural



también se denominan polidimetilsiloxano o dimeticona (INCI). Las dimeticonas existen en diferentes longitudes de cadena o con diferentes pesos moleculares.

Poliorganosiloxanos ventajosos en el sentido de la presente invención son por ejemplo dimetilpolisiloxano [poli(dimetilsiloxano)], que pueden obtenerse por ejemplo con los nombres comerciales Abil® 10 a 10 000 de Evonik Goldschmidt. Además son ventajosos el fenilmetilpolisiloxano (INCI: fenildimeticona, feniltrimeticona), siliconas cíclicas (octametilciclotetrasiloxano o decametilciclopentasiloxano), que según INCI también se denominan ciclometicona, siliconas aminomodificadas (INCI: amodimeticonas) y ceras de silicona, por ejemplo copolímeros de polisiloxano-polialquileno (INCI: estearildimeticona y cetildimeticona) y dialcoxidimetilpolisiloxanos (estearoxidimeticona y behenoxiestearildimeticona), que pueden obtenerse como diferentes tipos de cera Abil® de

Evonik Goldschmidt. Pero también pueden usarse otros aceites de silicona ventajosamente en el sentido de la presente invención, por ejemplo cetildimeticona, hexametilciclotrisiloxano, polidimetilsiloxano, poli(metilfenilsiloxano). Siliconas especialmente preferidas según la invención son dimeticona y ciclometicona.

C. Emulsionantes

- 5 Como emulsionantes se tienen en cuenta por ejemplo tensioactivos no ionogénicos de al menos uno de los siguientes grupos:
- productos de adición de desde 2 hasta 30 moles de óxido de etileno y/o de 0 a 5 moles de óxido de propileno en alcoholes grasos lineales con de 8 a 22 átomos de C, en ácidos grasos con de 12 a 22 átomos de C, en alquilfenoles con de 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo así como alquilaminas con de 8 a 22 átomos de carbono en el resto alquilo;
 - alquil- y/o alqueniloligoglicósidos con de 8 a 22 átomos de carbono en el resto alqu(en)ilo y sus análogos etoxilados;
 - productos de adición de desde 1 hasta 15 moles de óxido de etileno en aceite de ricino y/o aceite de ricino endurecido;
 - 15 • productos de adición de desde 15 hasta 60 moles de óxido de etileno en aceite de ricino y/o aceite de ricino endurecido;
 - ésteres parciales de glicerina y/o sorbitano con ácidos grasos insaturados, lineales o saturados, ramificados con de 12 a 22 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos con de 3 a 18 átomos de carbono así como sus aductos con de 1 a 30 moles de óxido de etileno;
 - 20 • ésteres parciales de poliglicerina (grado de autocondensación promedio de 2 a 8), polietilenglicol (peso molecular de 400 a 5000), trimetilolpropano, pentaeritritol, alcoholes de azúcar (por ejemplo sorbitol), alquilglucósidos (por ejemplo metilglucósido, butilglucósido, laurilglucósido) así como poliglucósidos (por ejemplo celulosa) con ácidos grasos saturados y/o insaturados, lineales o ramificados, con de 12 a 22 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos con de 3 a 18 átomos de carbono así como sus aductos con de 1 a 30 moles de óxido de etileno;
 - 25 • ésteres mixtos de pentaeritritol, ácidos grasos, ácido cítrico y alcohol graso y/o ésteres mixtos de ácidos grasos con de 6 a 22 átomos de carbono, metilglucosa y polioles, preferiblemente glicerina o poliglicerina.
 - mono-, di- y trialquilfosfatos así como mono-, di- y/o tri-polietilenglicolalquilfosfatos y sus sales;
 - alcoholes de cera de lana;
 - 30 • copolímeros de polisiloxano-polialquil-poliéter o derivados correspondientes;
 - copolímeros de bloque por ejemplo dipolihidroxiestearato de polietilenglicol-30;
 - emulsionantes poliméricos, por ejemplo tipos Pemulen® (TR-1,TR-2) de Goodrich o Cosmedia® SP de Cognis;
 - polialquilenglicoles así como
 - carbonato de glicerina.
- 35 A continuación se explican más detalladamente emulsionantes preferidos:
- Alcoxilatos. Los productos de adición de óxido de etileno y/o de óxido de propileno en alcoholes grasos, ácidos grasos, alquilfenoles o en aceite de ricino representan productos conocidos, que pueden obtenerse en el mercado. A este respecto se trata de mezclas de homólogos, cuyo grado de alcoxilación medio corresponde a la proporción de las cantidades de sustancia de óxido de etileno y/o óxido de propileno y sustrato, con los que se realiza la reacción de adición. Se conocen mono- y diésteres de ácidos grasos C_{12/18} de productos de adición de óxido de etileno en glicerina como agentes rehidratantes para preparaciones cosméticas.
 - 40 • Alquil- y/o alqueniloligoglicósidos. Los alquil- y/o alqueniloligoglicósidos, su producción y su uso se conocen por el estado de la técnica. Su producción tiene lugar en particular mediante la reacción de glucosa u oligosacáridos con alcoholes primarios con de 8 a 18 átomos de carbono. Con respecto al resto de glicósido, es aplicable que tanto

monoglicósidos, en los que un resto de azúcar cíclico está unido de manera glicosídica al alcohol graso, como glicósidos oligoméricos con un grado de oligomerización de preferiblemente hasta aproximadamente 8 son adecuados. A este respecto, el grado de oligomerización es un valor medio estadístico, que se basa en una distribución de homólogos habitual para tales productos técnicos.

- 5 • Glicéridos parciales. Ejemplos típicos de glicéridos parciales son monoglicérido del ácido hidroxiesteárico, diglicérido del ácido hidroxiesteárico, monoglicérido del ácido isoesteárico, diglicérido del ácido isoesteárico, monoglicérido del ácido oleico, diglicérido del ácido oleico, monoglicérido del ácido ricinoleico, diglicérido del ácido ricinoleico, monoglicérido del ácido linoleico, diglicérido del ácido linoleico, monoglicérido del ácido linolénico, diglicérido del ácido linolénico, monoglicérido del ácido erúcico, diglicérido del ácido erúcico, monoglicérido del ácido tartárico, diglicérido del ácido tartárico, monoglicérido del ácido cítrico, diglicérido del ácido cítrico, monoglicérido del ácido málico, diglicérido del ácido málico así como sus mezclas técnicas, que de manera secundaria pueden contener aún cantidades reducidas de triglicérido del proceso de producción. Igualmente son adecuados los productos de adición de desde 1 hasta 30, preferiblemente de 5 a 10 moles de óxido de etileno en dichos glicéridos parciales.
- 10
- 15 • Ésteres de sorbitano. Como ésteres de sorbitano se tienen en cuenta monoisoestearato de sorbitano, sesquiisoestearato de sorbitano, diisoestearato de sorbitano, triisoestearato de sorbitano, monooleato de sorbitano, sesquioleato de sorbitano, dioleato de sorbitano, trioleato de sorbitano, monoerucato de sorbitano, sesquierucato de sorbitano, dierucato de sorbitano, trierucato de sorbitano, monoricinoleato de sorbitano, sesquiricinoleato de sorbitano, diricinoleato de sorbitano, triricinoleato de sorbitano, monohidroxiestearato de sorbitano, sesquihidroxiestearato de sorbitano, dihidroxiestearato de sorbitano, trihidroxiestearato de sorbitano, monotartrato de sorbitano, sesquitartrato de sorbitano, ditartrato de sorbitano, tritartrato de sorbitano, monocitrato de sorbitano, sesquicitrato de sorbitano, dicitrato de sorbitano, tricitrato de sorbitano, monomaleato de sorbitano, sesquimaleato de sorbitano, dimaleato de sorbitano, trimaleato de sorbitano así como sus mezclas técnicas. Igualmente son adecuados los productos de adición de desde 1 hasta 30, preferiblemente de 5 a 10 moles de óxido de etileno en dichos ésteres de sorbitano.
- 20
- 25 • Emulsionantes aniónicos. Emulsionantes aniónicos típicos son ácidos grasos alifáticos con de 12 a 22 átomos de carbono, tales como por ejemplo ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico, así como ácidos dicarboxílicos con de 12 a 22 átomos de carbono, tales como por ejemplo ácido azelaico o ácido sebácico.
- 30 • Emulsionantes anfotéricos y catiónicos. Además, pueden utilizarse tensioactivos zwitteriónicos como emulsionantes. Como tensioactivos zwitteriónicos se designan aquellos compuestos tensioactivos, que portan en la molécula al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo carboxilato y uno sulfonato. Tensioactivos zwitteriónicos especialmente adecuados son las denominadas betaínas, tales como glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el glicinato de cocoalquildimetilamonio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el glicinato de cocoacilaminopropildimetilamonio, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolin con en cada caso de 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo o acilo así como el glicinato de cocoacilaminoethylhidroxietilcarboximetilo. Se prefiere especialmente el derivado de amida de ácido graso conocido por la denominación CTFA *Cocamidopropyl Betaine*. Emulsionantes igualmente adecuados son los tensioactivos anfotéricos. Por tensioactivos anfotéricos se entienden aquellos compuestos tensioactivos, que además de un grupo alquilo o acilo $C_{8/18}$ contienen en la molécula al menos un grupo amino libre y al menos un grupo -COOH o -SO₃H y pueden configurar sales internas. Ejemplos de tensioactivos anfotéricos adecuados son N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiónicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, N-hidroxiethyl-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos con en cada caso aproximadamente de 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo. Tensioactivos anfotéricos especialmente preferidos son el aminopropionato de N-cocoalquilo, el aminopropionato de cocoacilaminoethyl y la acilsarcosina $C_{12/18}$. Finalmente, también se tienen en cuenta tensioactivos catiónicos como emulsionantes, prefiriéndose especialmente aquellos del tipo de los esterquats, preferiblemente sales de ésteres de trietanolaminas de ácidos digrasos metilcuaternizadas.
- 35
- 40
- 45

D. Grasas y ceras

- 50 Ejemplos típicos de grasas son glicéridos, es decir productos vegetales o animales sólidos o líquidos, que están compuestos esencialmente por ésteres de glicerina mezclados de ácidos grasos superiores, como ceras se tienen en cuenta entre otros ceras naturales, tales como cera de candelilla, cera de carnaúba, cera del Japón, cera de esparto, cera de corcho, cera de guaruma, cera de aceite de germen de arroz, cera de caña de azúcar, cera de ouricuri, cera de montana, cera de abejas, cera de goma laca, esperma de ballena, lanolina (cera de lana), grasa uropigial, cerasina, ozoquerita (cera mineral), vaselina, ceras de parafina, microceras; ceras modificadas químicamente (ceras duras), tales como ceras de ésteres de montana, ceras de sasol, ceras de jojoba hidrogenadas así como ceras sintéticas, tales como ceras de polialquileno y ceras de polietilenglicol. Además de las grasas, se tienen en cuenta también sustancias similares a las grasas, tales como lecitinas y fosfolípidos como aditivos. Por la denominación lecitinas el experto en la técnica entiende aquellos glicerofosfolípidos, que se forman a partir de ácidos grasos, glicerina, ácido fosfórico y colina mediante esterificación. Las lecitinas en la técnica por tanto también
- 55

a menudo como fosfatidilcolinas (PC). Como ejemplos de lecitinas naturales se mencionan las cefalinas, que también se denominan ácidos fosfatídicos y representan derivados de los ácidos 1,2-diacil-sn-glicerol-3-fosfóricos. Por el contrario, por fosfolípidos se entienden habitualmente mono- y preferiblemente diésteres del ácido fosfórico con glicerina (fosfatos de glicerina), que se consideran en general que forman parte de las grasas. Además se tienen en cuenta también las esfingosinas o esfingolípidos.

E. Ceras de brillo nacarado

Como ceras de brillo nacarado se tienen en cuenta por ejemplo: ésteres de alquilenglicol, especialmente diestearato de etilenglicol; alcanolamidas de ácidos grasos, especialmente dietanolamida de ácidos grasos de coco; glicéridos parciales, especialmente monoglicérido del ácido esteárico; ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes, dado el caso hidroxisustituidos, con alcoholes grasos con de 6 a 22 átomos de carbono, especialmente ésteres de cadena larga del ácido tartárico; sustancias grasas, tales como por ejemplo alcoholes grasos, cetonas grasas, aldehídos grasos, éteres grasos y carbonatos grasos, que en total presentan al menos 24 átomos de carbono, especialmente Lauron y diestearil éter; ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico o ácido behénico, productos de apertura de anillo de epóxidos de olefina con de 12 a 22 átomos de carbono con alcoholes grasos con de 12 a 22 átomos de carbono y/o polioles con de 2 a 15 átomos de carbono y de 2 a 10 grupos hidroxilo así como sus mezclas.

F. Sustancias que dan consistencia y espesantes

Como sustancias que dan consistencia se tienen en cuenta en primera línea alcoholes grasos o alcoholes hidroxigrasos con de 12 a 22 y preferiblemente de 16 a 18 átomos de carbono y además glicéridos parciales, ácidos grasos o ácidos hidroxigrasos. Se prefiere una combinación de estas sustancias con alquiloligoglucósidos y/o N-metilglucamidas de ácidos grasos de la misma longitud de cadena y/o poli-12-hidroxiestearatos de poliglicerina. Espesantes adecuados son, por ejemplo, los tipos Aerosil (ácidos silícicos hidrófilos), polisacáridos, en particular goma xantana, guar-guar, agar-agar, alginatos y tilosas, carboximetilcelulosa e hidroxietil- e hidroxipropilcelulosa, además mono- y diésteres de polietilenglicol de alto peso molecular de ácidos grasos, poliácridatos, (por ejemplo los tipos Carbopole[®] y Pemulen[®] de Goodrich; Synthalene[®] de Sigma; los tipos Keltrol[®] de Kelco; los tipos Sepigel[®] de Seppic; los tipos Salcare[®] de Allied Colloids), poliácridamidas, polímeros, poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona. También han demostrado ser especialmente eficaces las bentonitas, como por ejemplo Bentone[®] Gel VS-5PC (Rheox), en cuyo caso se trata de una mezcla de ciclopentasiloxano, hectorita de diesteardimonio y carbonato de propileno. Tensioactivos que se tienen en cuenta adicionalmente, como por ejemplo glicéridos de ácidos grasos etoxilados, ésteres de ácidos grasos con polioles, tales como por ejemplo pentaeritritol o trimetilolpropano, etoxilatos de alcoholes grasos con una distribución de homólogos restringida o alquiloligoglucósidos así como electrolitos, tales como cloruro de sodio y cloruro de amonio.

G. Superengrasantes y estabilizantes

Como superengrasantes pueden usarse sustancias, tales como por ejemplo lanolina y lecitina, así como derivados de lanolina y de lecitina polietoxilados o acilados, ésteres de ácidos grasos de poliol, monoglicéridos y alcanolamidas de ácidos grasos, sirviendo estas últimas al mismo tiempo como estabilizantes de espuma.

Como estabilizantes pueden utilizarse sales metálicas de ácidos grasos, como por ejemplo estearato o ricinoleato de magnesio, aluminio y/o cinc.

H. Polímeros

Polímeros catiónicos adecuados son por ejemplo derivados de celulosa catiónicos, tal como una hidroxietilcelulosa cuaternizada, que puede obtenerse con el nombre Polymer JR 400[®] de Amerchol, almidón catiónico, copolímeros de sales de dialilamonio y acrilamidas, polímeros de vinilpirrolidona/vinilimidazol cuaternizados, tal como Luviquat[®] (BASF), productos de condensación de poliglicoles y aminas, polipéptidos de colágeno cuaternizados, tales como por ejemplo colágeno hidrolizado de hidroxipropil-laurildimonio (Lamequat[®]L/Grünau), polipéptidos del trigo cuaternizados, polietilenimina, polímeros catiónicos de silicona, tal como por ejemplo amidometiconas, copolímeros del ácido adípico y dimetilaminohidroxipropildietilentriamina (Cartaretine[®]/Sandoz), copolímeros del ácido acrílico con cloruro de dimetildialilamonio (Merquat[®] 550/Chemviron), poliaminopoliamidas así como sus polímeros solubles en agua reticulados, derivados catiónicos de quitina, tal como por ejemplo quitosano cuaternizado, dado el caso distribuido de manera microcristalina, productos de condensación de dihalogenoalquileno, como por ejemplo dibromobutano con bisdialquilaminas, tal como por ejemplo bis-dimetilamino-1,3-propano, goma guar catiónica, como por ejemplo Jaguar[®] CBS, Jaguar[®] C-17, Jaguar[®] C-16 de la empresa Celanese, polímeros de sales de amonio cuaternizados, como por ejemplo Mirapol[®] A-15, Mirapol[®] AD-1, Mirapol[®] AZ-1 de la empresa Miranol.

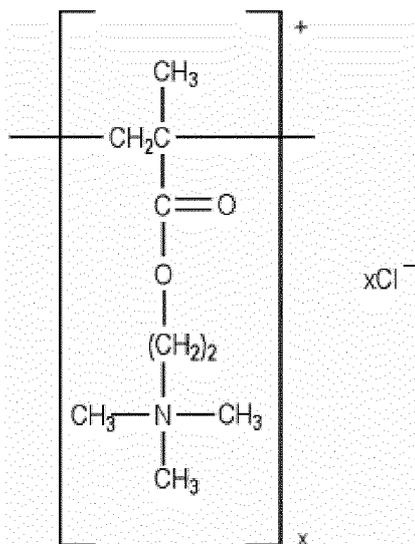
Como polímeros aniónicos, zwitteriónicos, anfotéricos y no iónicos se tienen en cuenta por ejemplo copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de acetato de

5 vinilo/maleato de butilo/acrilato de isobornilo, copolímeros de metilvinil éter/anhídrido del ácido maleico y sus ésteres, ácido poliacrílicos no reticulados y reticulados con polioles, copolímeros de cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio/acrilato, copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metilo/metacrilato de terc-butilaminoetilo/metacrilato de 2-hidroxipropilo, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo, terpolímeros de vinilpirrolidona/metacrilato de dimetilaminoetilo/vinilcaprolactama así como dado el caso éteres de celulosa derivatizados y siliconas.

Según la invención se prefiere la utilización de polímeros aniónicos. Estos se utilizan preferiblemente en cantidades del 0,1 - 5% en peso, preferiblemente del 0,1 - 3% en peso y en particular del 0,1 - 2% en peso con respecto a la composición total. Los homo- y copolímeros de ácido poliacrílico son especialmente adecuados según la invención. Polímeros aniónicos especialmente ventajosos son aquellos con la denominación INCI Carbomer, tal como por ejemplo Carbopole® de los tipos 980, 981, 1382, 2984, 5984 así como Rheocare® C plus y Rheocare® 400). Polímeros aniónicos ventajosos adicionales son aquellos con la denominación INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer (por ejemplo Pemulen® TR, Pemulen® TR 2, Carbopol® 1328), Acrylates Copolymer (por ejemplo Rheocare® TTA, TTN, TTN-2), Acrylamide/Sodium Acrylate Copolymer (por ejemplo Cosmedia® ATC), Sodium Polyacrylate (por ejemplo Cosmedia® ATH, SP), Polyacrylamide (por ejemplo Sepigel® 305, 501).

Como polímeros son igualmente adecuados los polisacáridos, en particular goma xantana, guar-guar, agar-agar, alginatos y tilosas, así como por ejemplo los tipos Aerosil (ácidos silícicos hidrófilos), carboximetilcelulosa e hidroxietil- e hidroxipropilcelulosa, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona y bentonitas tales como por ejemplo Bentone® Gel VS 5PC (Rheox).

20 Son igualmente adecuados los denominados polímeros cuaternarios, por ejemplo con la denominación INCI Polyquaternium-37, que corresponden a la siguiente fórmula general:



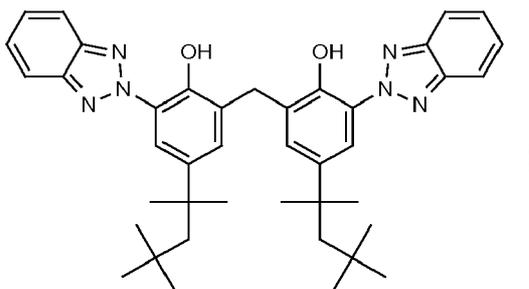
25 Alternativamente pueden utilizarse también otros (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo así como sus sales de amonio que pueden obtenerse mediante alquilación o protonación o dialquilaminoalquil(met)acrilamidas así como sus sales de amonio que pueden obtenerse mediante alquilación o protonación. Se prefieren especialmente los polímeros que contienen MAPTAC, APTAC, MADAME, ADAME, DMAEMA y TMAEMAC. Además, también pueden utilizarse copolímeros con monómeros aniónicos, catiónicos adicionales o sin carga según la invención, en particular aquellos que, además de dichos monómeros de (met)acrilato de alquilaminoalquilo o alquilaminoalquil(met)acrilamida, contienen adicionalmente ácido (met)acrílico y/o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o acrilamida y/o vinilpirrolidona y/o (met)acrilatos de alquilo. A modo de ejemplo se mencionan aquellos polímeros con la denominación INCI Polyquaternium-11, Polyquaternium-13, Polyquaternium-14, Polyquaternium-15, Polyquaternium-28, Polyquaternium-32, Polyquaternium-43, Polyquaternium-47.

I. Factores de protección frente a la luz UV

35 Por factores de protección frente a la luz UV se entienden sustancias orgánicas que por ejemplo están presentes de manera líquida o cristalina a temperatura ambiente (filtros protectores contra la luz), que pueden absorber rayos ultravioletas y emitir de nuevo la energía absorbida en forma de radiación con longitud de onda mayor, por ejemplo calor. Habitualmente, los factores de protección frente a la luz UV se añaden en cantidades de desde el 0,1 hasta el 5 y preferiblemente del 0,2 al 1% en peso. Los filtros UVB pueden ser solubles en aceite o solubles en agua. Son adecuados los siguientes tipos de compuestos:

ES 2 612 140 T3

1. derivados de ácido p-aminobenzoico, por ejemplo éster 2-etilhexílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico;
2. derivados de ácido salicílico, por ejemplo éster 2-etilhexílico del ácido salicílico;
3. derivados de benzofenona, por ejemplo 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona y sus derivados de ácido 5-sulfónico;
4. derivados de dibenzoilmetano, por ejemplo 1-(4-terc-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-dionas;
5. acrilatos de difenilo, por ejemplo 2-ciano-3,3-difenilacrilato de 2-etilhexilo y 2-cianoacrilato de 3-(benzofuranilo);
6. ácido 3-imidazol-4-ilacrílico y sus ésteres;
7. derivados de benzofurano, en particular derivados de 2-(p-aminofenil)benzofurano, descritos en los documentos EP-A-582 189, US-A-5 338 539, US-A-5 518 713 y EP-A-613 893;
8. absorbedores de UV poliméricos, por ejemplo los derivados de malonato de bencilideno descritos en el documento EP-A-709 080;
9. derivados de ácido cinámico, por ejemplo éster 2-etilhexílico y éster isoamílico del ácido 4-metoxicinámico o derivados del ácido cinámico descritos en los documentos US-A-5 601 811 y WO 97/00851;
10. derivados de alcanfor, por ejemplo 3-(4'-metil)benciliden-bornan-2-ona, 3-bencilidenbornan-2-ona, polímero de N-[2(y 4)-2-oxiborn-3-iliden-metil]-bencil]acrilamida, metilsulfatos de 3-(4'-trimetilamonio)-benciliden-bornan-2-ona, ácido 3,3'-(1,4-fenilen-dimetino)-bis(7,7-dimetil-2-oxo-biciclo[2.2.1]heptano-1-metanosulfónico) y sales, 3-(4'-sulfo)benciliden-bornan-2-ona y sales; metosulfato de alcanforbenzalconio;
11. compuestos de hidroxifeniltriazina, por ejemplo 2-(4'-metoxifenil)-4,6-bis(2'-hidroxi-4'-n-octiloxifenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis[[4-(3-(2-propiloxi)-2-hidroxi-propiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-[4-(2-metoxietil-carboxil)-fenilamino]-1,3,5-triazina; 2,4-bis[[4-(tris(trimetilsililoxi-sililpropiloxi)-2-hidroxi)-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis[[4-(2''-metilpropeniloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis[[4-(1',1',1',3',5',5',5'-heptametiltrisilil-2''-metil-propiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis[[4-(3-(2-propiloxi)-2-hidroxi-propiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-[4-etilcarboxi)-fenilamino]-1,3,5-triazina;
12. compuestos de benzotriazol, por ejemplo 2,2'-metilen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol



13. derivados de trianilino-s-triazina, por ejemplo 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etil-1'-oxi)-1,3,5-triazina y los absorbedores de UV descritos en los documentos US-A-5 332 568, EP-A-517 104, EP-A-507 691, WO 93/17002 y EP-A-570 838;
14. éster del ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales;
15. o-aminobenzoato de mentilo;
16. TiO₂, ZnO y mica.

Especialmente agentes de protección frente a la luz UV preferidos se exponen en la siguiente tabla:

INCI	Nombre químico	N.º CAS
3-BENZYLIDENE CAMPHOR	1,7,7-trimetil-3-(fenilmetil)biciclo[2,2,1]heptan-2-ona	15087-24-8
4-METHYLBENZYLIDENE CAMPHOR	(+/-)-1,7,7-trimetil-3-[(4-metilfenil)metil]biciclo[2,2,1]heptan-2-ona	36861-47-9
BENZOPHENONE-10	(2-hidroxi-4-metoxifenil)-(4-metilfenil)metanona	1641-17-4
BENZOPHENONE-1	2,4-dihidroxiacetofenona	131-56-6
BENZOPHENONE-2	2,2',4,4'-tetrahidroxiacetofenona	131-55-5
BENZOPHENONE-3	2-hidroxi-4-metoxiacetofenona	131-57-7
BENZOPHENONE-4	ácido 2-hidroxi-4-metoxiacetofenon-5-sulfónico	4065-45-6
BENZOPHENONE-6	2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxiacetofenona	131-54-4
BENZOPHENONE-8	2,2'-dihidroxi-4-metoxiacetofenona	131-53-3
BENZYLIDENE CAMPHOR SULFONIC ACID	ácido alfa-(2-oxoborn-3-iliden)-tolueno-4-sulfónico y sus sales	56039-58-8
BUTYL METHOXYDIBENZOYL METHANE	1-[4-(1,1-dimetil)fenil]-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona	70356-09-1
CAMPHOR BENZALKONIUM METHOSULFATE	Metilsulfato de N,N,N-trimetil-4-[(4,7,7-trimetil-3-oxobiciclo[2,2,1]hept-2-iliden)metil]anilinio	52793-97-
CINOXATE	p-metoxicinamato de 2-etoxietilo	104-28-9
DEA-METHOXYCINNAMATE	sal de dietanolamina de p-metoxihidrocinaamato	56265-46-4
DIISOPROPYL METHYL CINNAMATE	éster metílico del ácido 3-[2,4-bis(1-metil)fenil]-2-propenoico	32580-71-5
DIPROPYLENE GLYCOL SALICYLATE	salicilato de dipropilenglicol	7491-14-7
ETHYL DIHYDROXYPROPYL PABA	4-bis(2-hidroxiopropil)-aminobenzoato de etilo	58882-17-0
ETHYL DIISOPROPYLCINNAMATE	3-[2,4-bis(1-metil)fenil]acrilato de etilo	32580-72-6
ETHYL METHOXYCINNAMATE	p-metoxicinamato de etilo	1929-30-2
GLYCERYLOCTANOATE DIMETHOXYCINNAMATE		
GLYCERYL PABA	1-(4-aminobenzoato) de glicerilo	136-44-7
HOMOSALATE		
ISOAMYL METHOXYCINNAMATE	2-hidroxibenzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo	118-56-9
ISOPROPYL DIBENZOYL METHANE	p-metoxicinamato de isopentilo	71617-10-2
ISOPROPYL METHOXYCINNAMATE	1-[4-(1-metil)fenil]-3-fenilpropano-1,3-diona	63250-25-9
LAWSONE	p-metoxicinamato de isopropilo	5466-76-2
MENTHYL ANTHRANILATE	2-hidroxi-1,4-naftoquinona	83-72-7
MENTHYL SALICYLATE	o-aminobenzoato de mentilo	134-09-8
	salicilato de mentilo	89-46-3

INCI	Nombre químico	N.º CAS
OCTOCRYLENE	2-ciano-3,3-difenilacrilato de 2-etilhexilo	6197-30-4
ETHYLHEXYL DIMETHYL PABA	4-(dimetilamino)benzoato de 2-etilhexilo	21245-02-3
ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE	4-metoxicinamato de 2-etilhexilo	5466-77-3
ETHYLHEXYL SALICYLATE	salicilato de 2-etilhexilo	118-60-5
ETHYLHEXYL TRIAZONE	2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etilhexil-1'-oxi)-1,3,5-triazina del éster tris(2-etilhexílico) del ácido 4,4',4''-(1,3,5-triazin-2,4,6-trilitriimino)tris-benzoico	88122-99-0
PABA	ácido 4-aminobenzoico	150-13-0
PEG-25 PABA	polímero de éster etílico del ácido 4-amino-benzoico con oxirano	113010-52-9
PENTYL DIMETHYL PABA	amildimetil-PABA	14779-78-3
PHENYL BENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	ácido 2-fenil-1 H-bencimidazol-5-sulfónico	27503-81-7
POLYACRYLAMIDOMETHYL BENZYLIDENE CAMPHOR		113783-61-2
TEA-SALICYLATE	salicilato de trietanolamina	2174-16-5
TEREPHTHALYLIDENE DICAMPHOR SULFONIC ACID	ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetileno)bis[7,7-dimetil-2-oxo-biciclo[2.2.1]heptano-1-metanosulfónico]	90457-82-2
TITANIUM DIOXIDE	dióxido de titanio	13463-67-7
DIGALLOYL TRIOLEATE	trioleato de digalofilo	17048-39-4
ZINC OXIDE	óxido de cinc	1314-13-2
Methylene tetramethylbutylphenol	2,2'-metileno-bis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol]	103597-45-1
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyfenyltriazine	2,4-bis[[4-(2-etilhexiloxi)-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxifenil)-(1,3,5)-triazina	187393-00-6
BISIMIDAZYLATE	sal de disodio del ácido 2,2'-(1,4-fenileno)bis-1H-bencimidazol-4,6-disulfónico	180898-37-7
DIETHYLHEXYL BUTAMIDO TRIAZONE	éster bis(2-etil-hexílico) del ácido 4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimetiletil)-amino]carbonil]fenil]amino]-1,3,5-triazin-2,4-dil]dimino]bis-benzoico	154702-15-5
DROMETRIZOLE TRISILOXANE	2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[2-metil-3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]propil]-fenol	155633-54-8
BENZYLIDENE MALONATE	alfa-(trimetilsilil)-omega-(trimetil-sililoxi)polioxi(dimetilsilileno)-co-[oxi(metil)(2-{p-[2,2-bis(etoxicarbonil)vinil]fenoxi}-1-metilenetil)silileno]-co-[oxi(metil)(2-{p-[2,2-bis(etoxicarbonil)vinil]fenoxi}prop-1-enil)silileno]	207574-74-1
POLYSILOXANE	éster hexílico del ácido 2-(4-dietilamino-2-hidroxi)benzoil)-benzoico	302776-68-7

J. Agentes humectantes

Los agentes humectantes sirven para optimizar adicionalmente las propiedades sensoriales de la composición así como para regular la humedad de la piel. Al mismo tiempo se aumenta la estabilidad en frío de las preparaciones según la invención, en particular en el caso de las emulsiones. Los agentes humectantes están contenidos habitualmente en una cantidad desde el 0,1 hasta el 15% en peso, preferiblemente del 1 al 10% en peso, y en particular del 5 al 10% en peso.

Según la invención son adecuados, entre otros, aminoácidos, ácido pirrolidincarboxílico, ácido láctico y sus sales, lactitol, urea y derivados de urea, ácido úrico, glucosamina, creatinina, productos de descomposición del colágeno, quitosano o sales/derivados de quitosano, y en particular polioles y derivados de poliol (por ejemplo glicerina, diglicerina, triglicerina, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, eritritol, 1,2,6-hexanotriol, polietilenglicoles (abreviado = PEG) como PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14, PEG-16, PEG-18, PEG-20), azúcares y derivados de azúcar (entre otros fructosa, glucosa, maltosa, maltitol, manitol, inositol, sorbitol, sorbitilsilandiol, sacarosa, trehalosa, xilosa, xilitol, ácido glucurónico y sus sales), sorbitol etoxilado (Sorbeth-6, Sorbeth-20, Sorbeth-30, Sorbeth-40), miel y miel endurecida, hidrolizados de almidón endurecidos así como mezclas de proteína de trigo endurecida y copolímero de PEG-20-acetato. Según la invención como agentes humectantes son adecuados preferiblemente la glicerina, diglicerina, triglicerina y butilenglicol.

K. Principios activos biogénicos y antioxidantes

Por principios activos biogénicos se entienden por ejemplo tocoferol, acetato de tocoferol, palmitato de tocoferol, ácido ascórbico, ácido (desoxir)ribonucleico y sus productos de fragmentación, β -glucanos, retinol, bisabolol, alantoína, fitantriol, pantenol, alfa-hidroxiácidos, aminoácidos, ceramidas, pseudoceramidas, aceites esenciales, extractos vegetales, como por ejemplo extracto de prunus, extracto de bambaranus y complejos vitamínicos.

Como repelentes de insectos se tienen en cuenta N,N-dietil-m-toluamida, 1,2-pentanodiol o butilacetilaminopropionatos de etilo. Como autobronceadores son adecuados dihidroxiacetona. Como inhibidores de tirosina, que impiden la formación de la melanina y encuentran aplicación en agentes despigmentantes, se tienen en cuenta por ejemplo arbutina, ácido ferúlico, ácido kójico, ácido cumarínico y ácido ascórbico (vitamina C).

Los antioxidantes interrumpen la cadena de reacción fotoquímica, que se desencadena cuando la radiación UV penetra en la piel. Ejemplos típicos de estos son aminoácidos (por ejemplo glicina, histidina, tirosina, triptófano) y sus derivados, imidazoles (por ejemplo ácido urocánico) y sus derivados, péptidos como D,L-carnosina, D-carnosina, L-carnosina y sus derivados (por ejemplo anserina), carotenoides, carotenos (por ejemplo α -caroteno, β -caroteno, licopeno) y sus derivados, ácido clorogénico y sus derivados, ácido lipoico y sus derivados (por ejemplo ácido dihidrolipoico), aurotioglucosa, propiltiouracilo y otros tioles (por ejemplo tioredoxina, glutatión, cisteína, cistina, cistamina y sus ésteres glicosílicos, N-acetilílicos, metílicos, etílicos, propílicos, amílicos, butílicos y laurílicos, palmitoílicos, oleílicos, γ -linoleílicos, colesterílicos y glicerílicos) así como sus sales, tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de diestearilo, ácido tiodipropiónico y sus derivados (ésteres, éteres, péptidos, lípidos, nucleótidos, nucleósidos y sales) así como compuestos de sulfoximina (por ejemplo butioninsulfoximina, homocisteinsulfoximina, butioninsulfona, penta-, hexa-, heptationinsulfoximina) en dosificaciones compatibles muy pequeñas (por ejemplo de pmol a μ mol/kg), además quelantes (metálicos) (por ejemplo ácidos α -hidroxigrasos, ácido palmítico, ácido fólico, lactoferrina), α -hidroxiácidos (por ejemplo ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico, ácido hímico, ácido biliar, extracto de bilis, bilirrubina, biliverdina, EDTA, EGTA y sus derivados, ácidos grasos insaturados y sus derivados (por ejemplo ácido γ -linoléico, ácido linoleico, ácido oleico), ácido fólico y sus derivados, ubiquinona y ubiquinol y sus derivados, vitamina C y derivados (por ejemplo palmitato de ascorbilo, fosfato de ascorbilo Mg, acetato de ascorbilo), tocoferoles y derivados (por ejemplo acetato de vitamina-E), vitamina A y derivados (palmitato de vitamina A) así como benzoato de coniferilo del benjuí, ácido rutínico y sus derivados, α -glicosilrutina, ácido ferúlico, furfuralidenglucitol, carnosina, butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol, ácido nordihidroguayacoabiético, ácido nordihidroguayarético, trihidroxibutirofenona, ácido úrico y sus derivados, manosa y sus derivados, superóxido dismutasa, cinc y sus derivados (por ejemplo ZnO, ZnSO₄), selenio y sus derivados (por ejemplo metionina de selenio), estilbena y sus derivados (por ejemplo óxido de estilbena, óxido de trans-estilbena) y los derivados adecuados según la invención (sales, ésteres, éteres, azúcares, nucleótidos, nucleósidos, péptidos y lípidos) de dichos principios activos.

L. Agentes desodorantes y agentes antigérmicos

Los agentes desodorantes cosméticos (agentes desodorantes) actúan contra los olores corporales, los cubren o eliminan. Los olores corporales se originan por la acción de las bacterias de la piel en el sudor apocrino, produciéndose productos de desecho con olor desagradable. De manera correspondiente, los agentes desodorantes contienen principios activos que actúan como agentes antigérmicos, inhibidores enzimáticos, absorbedores de olor o agentes que cubren el olor.

- 5

• Agentes antigérmes. Como agentes antigérmes son adecuadas en principio todas las sustancias eficaces frente a las bacterias gran positivas, como por ejemplo ácido 4-hidroxibenzoico y sus sales y ésteres, N-(4-clorofenil)-N'-(3,4-diclorofenil)urea, 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxi-difenil éter (triclosán), 4-cloro-3,5-dimetilfenol, 2,2'-metilen-bis(6-bromo-4-clorofenol), 3-metil-4-(1-metiletil)fenol, 2-bencil-4-clorofenol, 3-(4-clorofenoxi)-1,2-propanodiol, carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo, clorhexidina, 3,4,4'-triclorocarbanilida (TTC), sustancias olorosas antibacterianas, timol, esencia de tomillo, eugenol, esencia de clavo, mentol, esencia de mental, farnesol, fenoxietanol, monocaprinato de glicerina, monocaprilato de glicerina, monolaurato de glicerina (GML), monocaprinato de diglicerina (DMC), N-alquilamidas de ácido salicílico como por ejemplo n-octilamida de ácido salicílico o n-decilamida de ácido salicílico.
- 10

• Inhibidores enzimáticos. Como inhibidores enzimáticos son adecuados por ejemplo los inhibidores de estearasa. En este caso se trata preferiblemente de citratos de trialquilo como citrato de trimetilo, citrato de tripropilo, citrato de triisopropilo, citrato de tributilo y en particular citrato de trietilo (Hydagen® CAT). Las sustancias inhiben la actividad enzimática y reducen de ese modo la formación de olores. Sustancias adicionales, que se tienen en cuenta como inhibidores de estearasa son sulfatos o fosfatos de esteroles, como por ejemplo sulfato o fosfato de lanosterol, colesterol, campesterol, estigmasterol y sitosterol, ácidos dicarboxílicos y sus ésteres, como por ejemplo ácido glutárico, éster monoetilico del ácido glutárico, éster dietílico del ácido glutárico, ácido adípico, éster monoetilico del ácido adípico, éster dietílico del ácido adípico, ácido malónico y éster dietílico del ácido malónico, ácidos hidroxycarboxílicos y sus ésteres como por ejemplo ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico o éster dietílico del ácido tartárico, así como glicinato de cinc.
- 20

• Absorbedores de olor. Como absorbedores de olor son adecuadas las sustancias que pueden absorber compuestos formadores de olor y retenerlos en gran medida. Disminuyen la presión parcial de los componentes individuales y reducen así también su velocidad de propagación. A este respecto, es importante que los perfumes deben permanecer inalterados. Los absorbedores de olor no tienen eficacia contra las bacterias. Como componente principal contienen por ejemplo una sal de cinc compleja del ácido ricinoleico o sustancias aromáticas especiales, en su mayor parte de olor neutro, que el experto en la técnica conoce como "fijadores", como por ejemplo extractos de láudano o Styrax o determinados derivados de ácido abiético. Como agentes que cubren el olor actúan sustancias olorosas o aceites de perfume, que adicionalmente a su función como agentes que cubren el olor confieren su respectiva nota de olor a los agentes desodorantes. Como aceites de perfume se mencionan mezclas de sustancias olorosas naturales y sintéticas. Sustancias olorosas naturales son extractos de flores (lirio, lavanda, rosa, jazmín, neroli, flor de cananga), tallos y hojas (geranio, pachuli, petitgrain), frutos (anís, cilantro, comino, enebro), cáscaras de frutos (bergamota, limón, naranjas), raíces (macis, angélica, apio, cardamomo, costus, iris, calamus), maderas (madera de pino, sándalo, guayacán, cedro, rosal), hierbas y gramíneas (estragón, hierba de limón, salvia, tomillo), acículas y ramas (abeto rojo, abeto, pino, pino de monte), resinas y bálsamos (gálbano, elemi, benjuí, mirra, olíbano, opoponax). Además se tienen en cuenta materias primas animales, como por ejemplo algalia y castóreo. Compuestos de sustancias olorosas sintéticos típicos son los productos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Compuestos de sustancias olorosas del tipo de los ésteres son por ejemplo acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-terc-butilciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbonilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, glicinato de etimetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. A los éteres pertenecen por ejemplo bencilétil éteres, a los aldehídos por ejemplo los alcanos lineales con de 8 a 18 átomos de carbono, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxycitronelal, lilial y burgeonal, a las cetonas por ejemplo la yononas, α -isometilionona y metilcedrilcetona, a los alcoholes anetol, citronelol, eugenol, isoeugenol, geraniol, linalool, alcohol feniletílico y terpineol, a los hidrocarburos pertenecen principalmente los terpenos y bálsamos. Preferiblemente se utilizan no obstante mezclas de diferentes sustancias olorosas, que juntas producen una nota de olor agradable. También son adecuados aceites esenciales de escasa fluidez, que se utilizan en general como componentes aromáticos, como aceites de perfume, por ejemplo aceite de salvia, aceite de manzanilla, aceite de clavo, aceite de melisa, aceite de menta, aceite de hojas de canela, aceite de flores de tila, aceite de baya de enebro, aceite de vetiver, aceite de olíbano, aceite de gálbano, aceite de láudano y aceite de lavanda. Preferiblemente se emplean aceite de bergamota, hidromircenol, lilial, liral, citronelol, alcohol feniletílico, aldehído α -hexilcínámico, geraniol, bencilacetona, ciclamenaldehído, linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, indol, Hedione, Sandelice, aceite de limón, aceite de mandarina, aceite de naranja, glicolato de alilamilo, ciclovertal, aceite de lavanda, aceite de salvia moscatel, β -damascona, aceite de geranio Bourbon, salicilato de ciclohexilo, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, ácido fenilacético, acetato de geraniol, acetato de bencilo, óxido de rosas, romilato, irotil y floramato solos o en mezclas. Como aromas se tienen en cuenta por ejemplo aceite de menta, aceite de hierbabuena, aceite de anís, aceite de anís estrellado, aceite de alcaravea, aceite de eucalipto, aceite de hinojo, aceite de limón, aceite de gaulteria, aceite de clavo, mentol y similares.
- 60

• Antitranspirantes. Los antitranspirantes (antiperspirantes) reducen la formación de sudor mediante la influencia sobre la actividad de las glándulas sudoríparas ecninas y contrarrestan por consiguiente la humedad de las axilas y el olor corporal. Las formulaciones acuosas o libres de agua de los antitranspirantes contienen normalmente las siguientes sustancias de contenido:

- principios activos astringentes,
- componentes oleosos,
- emulsionantes no iónicos,
- coemulsionantes,
- 5 • sustancias que dan consistencia,
- coadyuvantes tales como por ejemplo espesantes o agentes complejantes y/o
- disolventes no acuosos tales como por ejemplo etanol, propilenglicol y/o glicerina.

10 Como principios activos antitranspirantes astringentes son adecuados sobre todo las sales de aluminio, circonio o cinc. Tales principios activos de acción antihídrica adecuados son por ejemplo cloruro de aluminio, clorhidrato de aluminio, diclorhidrato de aluminio, sesquiclorhidrato de aluminio y sus compuestos complejos por ejemplo con 1,2-propilenglicol, hidroxialantoinato de aluminio, tartrato de cloruro de aluminio, triclorhidrato de aluminio-circonio, tetraclorhidrato de aluminio-circonio, pentaclorhidrato de aluminio-circonio y sus compuestos complejos por ejemplo con aminoácidos tales como glicina. Además, en los antitranspirantes pueden estar contenidos coadyuvantes solubles en aceite y solubles en agua en cantidades pequeñas. Tales coadyuvantes solubles en

- 15
- aceites esenciales antiinflamatorios, que protegen la piel o con buen olor,
 - principios activos sintéticos que protegen la piel y/o
 - aceites de perfume solubles en aceite.

20 Aditivos solubles en agua habituales son por ejemplo conservantes, sustancias olorosas solubles en agua, agentes reguladores del valor de pH, por ejemplo mezclas de tampón, agentes espesantes solubles en agua, por ejemplo polímeros naturales o sintéticos solubles en agua, como por ejemplo goma xantana, hidroxietilcelulosa, polivinilpirrolidona o poli(óxidos de etileno) de alto peso molecular.

M. Agentes formadores de película

25 Los agentes formadores de película habituales son por ejemplo quitosano, quitosano microcristalino, quitosano cuaternizado, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona-acetato de vinilo, polímeros de la serie del ácido acrílico, derivados de celulosa cuaternarios, colágeno, ácido hialurónico o sus sales y compuestos similares.

N. Principios activos anticaspa

30 Como principios activos anticaspa se tienen en cuenta Pirocton Olamin (sal de monoetanolamina de 1-hidroxi-4-metil-6-(2,4,4-trimetilpentil)-2-(1H)-piridinona), Baypival[®] (climbazol), Ketoconazol[®], (4-acetil-1-{4-[2-(2,4-diclorofenil)-2-(1H-imidazol-1-ilmetil)-1,3-dioxilano-4-ilmetoxifenil]piperazina, Ketoconazol[®], Elubiol[®], disulfuro de selenio, azufre coloidal, monooleato de polietilenglicol-sorbitano de azufre, polietoxilato de ricinol de azufre, destilados de alquitrán de azufre, ácido salicílico (o en combinación con hexaclorofeno), sal de Na de sulfosuccinato de monoetanolamida del ácido undecilénico, Lamepon[®] UD (condensado de ácido undecilénico proteico), piritona de cinc, piritona de aluminio y piritona de magnesio / sulfato de dipiritona-magnesio.

35 O. Agentes de hinchamiento

Como agentes de hinchamiento para fases acuosas pueden servir montmorillonitas, sustancias minerales arcillosas, Pemulen así como los tipos de Carbopol modificados con alquilo (Goodrich). Pueden tomarse polímeros o agentes de hinchamiento adecuados adicionales de la revisión de R. Lochhead en *Cosm.Toil.* 108, 95 (1993).

P. Hidrótopos

40 Para mejorar el comportamiento de fluidez pueden utilizarse además hidrótopos, tales como por ejemplo etanol, alcohol isopropílico o polioles. Los polioles, que se tienen en cuenta en este caso, presentan preferiblemente de 2 a 15 átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo. Los polioles pueden contener además grupos funcionales adicionales, en particular grupos amino, o estar modificados con nitrógeno. Ejemplos típicos son

- glicerina;
- alquilenglicoles, como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol así como polietilenglicoles con un peso molecular promedio de desde 100 hasta 1.000 Dalton;
- 5 • mezclas de oligogliceras técnicas con un grado de autocondensación de desde 1,5 hasta 10 así como mezclas de diglicerina aproximadamente técnicas con un contenido en diglicerina de desde el 40 hasta el 50% en peso;
- compuestos de metilol, tal como en particular trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol y dipentaeritritol;
- glucósidos de alquilo inferior, en particular aquellos con de 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo, tal como por ejemplo metil- y butilglucósido;
- 10 • alcoholes de azúcar con de 5 a 12 átomos de carbono, tal como por ejemplo sorbitol o manitol,
- azúcares con de 5 a 12 átomos de carbono, tales como por ejemplo glucosa o sacarosa;
- aminoazúcares, como por ejemplo glucamina;
- dialcoholaminas, tales como dietanolamina o 2-amino-1,3-propanodiol.

Q. Conservantes

- 15 Como conservantes son adecuados por ejemplo fenoxietanol, disolución de formaldehído, parabenos, pentanodiol o ácido sórbico así como los complejos de plata conocidos con el nombre Surfacine® y las clases de sustancias adicionales expuestas en el anexo 6, parte A y B del reglamento de cosmética.

R. Colorantes

- 20 Como colorantes pueden usarse las sustancias adecuadas y autorizadas para fines cosméticos, tal como se resume por ejemplo en la publicación "Kosmetische Färbemittel" de la Comisión de Colorantes de la Asociación de Investigación Alemana (Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft), Verlag Chemie, Weinheim, 1984, págs. 81-106. Ejemplos son rojo cochinilla A (C.I. 16255), azul patente V (C.I. 42051), indigotina (C.I. 73015), clorofilina (C.I. 75810), amarillo de quinolina (C.I. 47005), dióxido de titanio (C.I. 77891), azul de indantreno RS (C.I. 69800) y laca de rubia (C.I. 58000). Como colorante luminiscente puede estar contenido también Luminol. Estos
- 25 colorantes se utilizan habitualmente en concentraciones de desde el 0,001 hasta el 0,1% en peso, con respecto a la mezcla total.

El porcentaje total de los coadyuvantes y aditivos puede ascender a del 1 al 50, preferiblemente del 5 al 40% en peso (con respecto a los agentes). La producción de los agentes puede tener lugar mediante procesos de frío o calientes habituales; preferiblemente se trabaja según el método de temperatura de inversión de fases.

30 Ejemplos

Ejemplo 1

Producción de ésteres de trimetil éter de triglicerina

- 35 En un autoclave con agitación de 1 l se hicieron reaccionar 240,3 (1 mol) de triglicerina estadística, 151,5 g (3 moles) de cloruro de metilo, 120 g (3 moles) de perlas de hidróxido de sodio y 300 g de alcohol isopropílico a aproximadamente 55°C y como máximo 5 bar. Después de que la presión disminuyese hasta un valor constante, se siguió agitando la mezcla durante dos horas a 90°C y después se redujo la presión. A este respecto, con respecto al cloruro liberado se consiguió un rendimiento del 93,2% de la teoría. A continuación se purificó tres veces el producto con la adición de en cada caso 200 ml de etanol y posterior filtración y se separó mediante destilación el disolvente en el evaporador rotatorio. Se obtuvo el trimetil éter de triglicerina como líquido amarillo, transparente, ligeramente
- 40 viscoso. El índice de hidroxilo ascendió a 495, el índice de acidez a 0,23. La proporción de cloruro de metilo libre se determinó como menos de 50 ppm, el contenido en cloruro era cero.

- 45 En un matraz de tres bocas de 1 l con agitador intensivo y separador de agua se dispusieron previamente 285 g (1 mol) del trimetil éter de triglicerina producido anteriormente y se mezclaron con en cada caso 1,15 moles de diferentes ácidos carboxílicos. Se calentaron las mezclas a reflujo, hasta que ya no se separó nada más de agua. A continuación se filtraron las mezclas y se determinaron los puntos de enturbiamiento, índices de saponificación (VZ),

índices de acidez e índices de hidroxilo (OHZ) de los ésteres de éteres resultantes. Los datos a este respecto se encuentran en la tabla 1:

Tabla 1

Números característicos de ésteres de trimetil éter de triglicerina				
Componente de ácido	Punto de enturbiamiento (°C)	VZ	SZ	OHZ
Ácido láurico	41,9	125	0,5	159
Ácido graso de palma, endurecido	60,4			
Ácido esteárico	45,4	108	0,6	146
Ácido oleico, técnico	38,5	138	0,5	185

Ejemplo 2

5 Producción de ésteres de trimetil éter de diglicerina

De manera análoga al ejemplo 1 se hizo reaccionar 1 mol de diglicerina estadística con 3 moles de cloruro de metilo y se liberó el trimetil éter de diglicerina resultante de cloruro de sodio. A continuación se dispuso previamente en un matraz de tres bocas de 1 l con agitador intensivo y separador de agua 1 mol del trimetil éter de diglicerina y se mezcló con en cada caso 1,15 moles de diferentes ácidos carboxílicos. Se calentaron las mezclas a reflujo, hasta que ya no se separó nada más de agua. A continuación se filtraron las mezclas y se determinaron los puntos de enturbiamiento, índices de saponificación (VZ), índices de acidez e índices de hidroxilo (OHZ) de los ésteres de éteres resultantes. Los datos a este respecto se encuentran en la tabla 2:

Tabla 2

Números característicos de ésteres de trimetil éter de diglicerina				
Componente de ácido	Punto de enturbiamiento (°C)	VZ	SZ	OHZ
Ácido láurico	36,7	183	0,25	252
Ácido esteárico	40,3	131,5	0,15	185
Ácido oleico, técnico	36,7	183	0,25	252

Ejemplo 3

15 Producción de maleinato de éster de trimetil éter de triglicerina

En un matraz de tres bocas de 1 l con agitador intensivo se dispusieron previamente 285 g (1 mol) del éster de trimetil éter de triglicerina del ejemplo 1 (tabla 1 del primer ejemplo) y se mezclaron con (1,15) moles de anhídrido del ácido maleico. Se calentaron las mezclas durante 2,5 horas a 80°C. Se obtuvo el maleinato de éster de trimetil éter de triglicerina resultante como disolución de color ligeramente amarillento en un rendimiento prácticamente cuantitativo. El índice de saponificación del producto ascendió a 363, el índice de acidez a 123.

Ejemplo 4

Producción de sulfosuccinato de éster de trimetil éter de triglicerina

Se mezcló 1 mol de maleinato de éster de trimetil éter de triglicerina del ejemplo 3 con 1 mol de una disolución acuosa al 25% en peso de sulfito de sodio, se agitó durante 2 h a 75°C. Se obtuvo el sulfosuccinato de éster de trimetil éter de triglicerina como un líquido turbio blanquecino en un rendimiento prácticamente cuantitativo. El contenido en agua ascendió al 59,9% en peso, el porcentaje de sustancia activa para el lavado (WAS) según Epton al 3,09% (determinado como NaSO₃H).

Ejemplo 5

Producción de succinato de éster de trimetil éter de triglicerina

En un matraz de tres bocas de 1 l con agitador intensivo y separador de agua se dispusieron previamente 285 g (1 mol) del éster de trimetil éter de triglicerina del ejemplo 1 (tabla 1 primer ejemplo) y se mezclaron con (1,15) moles de anhídrido de ácido succínico. Se calentaron las mezclas a reflujo, hasta que ya no se separó nada más de agua. Se obtuvo el succinato de éster de trimetil éter de triglicerina resultante como disolución de color ligeramente amarillento en un rendimiento prácticamente cuantitativo.

35 Ejemplo 6

Producción de citrato de éster de trimetil éter de triglicerina

5 En un matraz de tres bocas de 1 l con agitador intensivo y separador de agua se dispusieron previamente 285 g (1 mol) del trimetil éter de triglicerina del ejemplo 1 (tabla 1 primer ejemplo) y se mezclaron con (1,15) moles de ácido cítrico cristalino. Se calentaron las mezclas a reflujo, hasta que ya no se separó nada más de agua. Se obtuvo el citrato de éster de trimetil éter de triglicerina resultante como disolución acuosa de color ligeramente amarillento en un rendimiento prácticamente cuantitativo.

Ejemplo 7

Producción de sulfato de éster de trimetil éter de triglicerina

10 En un matraz de tres bocas de 1 l con agitador intensivo y separador de agua se dispusieron previamente 285 g (1 mol) del trimetil éter de triglicerina del ejemplo 1 (tabla 1 primer ejemplo) disuelto en 300 g de cloroformo y se mezclaron gota a gota con (1,15) mol de ácido clorosulfónico, teniéndose cuidado con ayuda de un baño en hielo, de que la temperatura no aumentase por encima de los 80°C. A continuación se neutralizó el producto de reacción ácido con la adición de metilato de sodio (al 30% en metanol). Se obtuvo el sulfato de éster de trimetil éter de triglicerina resultante como líquido oleoso de color ligeramente amarillento en un rendimiento prácticamente cuantitativo.

15

REIVINDICACIONES

1. Derivados de poliglicerina tensioactivos, que pueden obtenerse (a) haciendo reaccionar productos de autocondensación de la glicerina con un grado de condensación medio de desde 1,1 hasta 10 con un agente de metilación, de modo que el producto de reacción presenta un índice de hidroxilo de al menos 100,
- 5 (b) separando la sal formada y sometiendo a continuación los metil éteres de poliglicerina así obtenidos a
- (c) esterificación con ácidos monocarboxílicos con al menos 6 átomos de carbono y dado el caso
- (d1) sulfatando los ésteres de éteres de poliglicerina obtenidos según c) con un agente de sulfatación adecuado o
- (d2) esterificando adicionalmente los ésteres de éteres de poliglicerina obtenidos según c) con ácidos carboxílicos o sus anhídridos, que se seleccionan del grupo formado por ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, anhídrido de ácido succínico así como sus mezclas, o
- 10 (d3) esterificando los ésteres de éteres de poliglicerina obtenidos según c) con anhídrido del ácido maleico y sulfitándolos dado el caso a continuación.
2. Derivados de poliglicerina según la reivindicación 1, caracterizados porque el índice de hidroxilo de los metil éteres de poliglicerina, que forman el componente (b), está reducido al menos un 10% con respecto al índice de hidroxilo de los productos de autocondensación de la glicerina, que forman el componente (a).
- 15 3. Derivados de poliglicerina según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizados porque se trata de derivados de di- o triglicerina estadísticos.
4. Derivados de poliglicerina según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque se añaden de 1 a 4 moles de cloruro de metilo por mol de poliglicerina.
- 20 5. Derivados de poliglicerina según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque se separa cloruro alcalino como sal.
6. Derivados de poliglicerina según la reivindicación 1, caracterizados porque los ácidos monocarboxílicos según c) y/o (d2) se seleccionan del grupo de los ácidos grasos lineales o ramificados, saturados o insaturados con de 6 a 22 átomos de carbono.
- 25 7. Derivados de poliglicerina según la reivindicación 1, caracterizados porque los ácidos dicarboxílicos según (d2) se seleccionan del grupo formado por ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido tetradecanoico, ácido tápsico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido graso dimérico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico y sus mezclas.
- 30 8. Derivados de poliglicerina según la reivindicación 1, caracterizados porque los ácidos hidroxicarboxílicos según (d2) se seleccionan del grupo formado por ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido ricinoleico y sus mezclas.
9. Derivados de poliglicerina según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizados porque se esterifican los ésteres de metil éteres de poliglicerina según (d3) con anhídrido del ácido maleico y a continuación se sulfitan con sulfito de sodio.
- 35 10. Procedimiento para la producción de derivados de poliglicerina tensioactivos, en el que
- (a) se hacen reaccionar productos de autocondensación de la glicerina con un grado de condensación medio de desde 1,1 hasta 10 con un agente de metilación, de modo que el producto de reacción presenta un índice de hidroxilo de al menos 100,
- 40 (b) se separa la sal formada y, a continuación, los metil éteres de poliglicerina así obtenidos
- (c) se esterifican con ácidos monocarboxílicos con al menos 6 átomos de carbono y dado el caso
- (d1) se sulfatan los ésteres de éteres de poliglicerina obtenidos según c) con un agente de sulfatación adecuado o
- (d2) se esterifican adicionalmente los ésteres de éteres de poliglicerina obtenidos según c) con ácidos carboxílicos o

sus anhídridos, que se seleccionan del grupo formado por ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, anhídrido de ácido succínico así como sus mezclas, o

(d3) se esterifican los ésteres de éteres de poliglicerina obtenidos según c) con anhídrido del ácido maleico y dado el caso se sulfitan a continuación.

5 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se utiliza cloruro de metilo como agente de metilación.

12. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque los metil éteres de poliglicerina y los ácidos monocarboxílicos se utilizan en la etapa de procedimiento (c) en una razón molar de 2:1 a 1:1,5.

10 13. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se hacen reaccionar los ésteres de metil éteres de poliglicerina obtenidos según (c) con agentes de sulfatación, que se seleccionan del grupo formado por trióxido de azufre, ácido clorosulfónico o ácido amidosulfónico.

14. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se esterifican los ésteres de metil éteres de poliglicerina con anhídrido del ácido maleico y a continuación se sulfitan con sulfito de sodio.

15. Uso de derivados de poliglicerina según la reivindicación 1 como emulsionantes o emoliente en cosmética.

15