

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 164152 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0707/83

(22) Indleveringsdag: 18 feb 1983

(41) Alm. tilgængelig: 04 sep 1983

(44) Fremlagt: 18 maj 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 mar 1982 DE 3207612

(51) Int.Cl.5

B 01 F 17/42

A 61 K 7/00

C 08 G 65/28

(71) Ansøger: *AKZO NV; Velperweg 76; 6824 BM Arnhem, NL

(72) Opfinder: Karl *Seibert; DE

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Anvendelse af et polyæterderivat som emulgator i emulsioner samt emulsion indeholdende polyæterderivatet

(56) Fremdragne publikationer

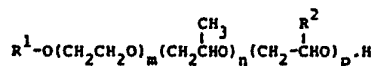
US pat. nr. 4207421, 4302349

(57) Sammendrag:

707-83

Polyæterderivat, anvendelse deraf som emulgator og emulsion indeholdende polyæterderivatet.

Polyæterderivater med formlen



hvor R¹ er en alifatisk kulbrinterest med 1 til 3 kulstofatomer,

R² en alifatisk kulbrintestof med 8 til 30 kulstofatomer,

m et tal på 10 - 50 (middelværdi),

n et tal på 0 - 10 (middelværdi),

p et tal på 1 - 10 (middelværdi),

fremstilles ved trinvis tillejring af et langkædet 1,2-epoxyd med en kædelængde på 10 til 32 kulstofatomer ved en temperatur på 100 til 200°C og under anvendelse af 0,1 til 1 vægt% alkali-

DK 164152 B

fortsættes

707-83

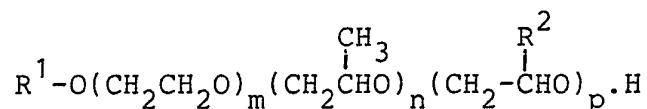
hydroxyd, regnet på udgangsstoffernes samlede mængde, til en polyætylenglykolmonoalkylæter hvis middelmolekylvægt er 400 til 2500 og hvis alkylgruppe indeholder 1 til 3 kulstofatomer, eller til en polyætylenglykol-polypropylenglykolmonoalkylæter hvis middelmolekylvægt er 450 til 3100, hvis tilbagevendende alkylenoxydenheder og propylenoxydenheder hver danner en blok hvorved propylenglykolblokken har middelmolekylvægt på højst 600 og hvis alkylgruppe danner enden af polyætylenglykolblokken og indeholder 1 til 3 kulstofatomer.

Disse polyæterderivater er velegnede som emulgatorer i emulsioner, navnlig vand-i-olie emulsioner og er på grund af deres hudvenlighed særlig egnede til kosmetika.

Den foreliggende opfindelse angår anvendelse af et hidtil ukendt polyæterderivat, fremstillet som angivet i krav 1, som emulgator i emulsioner.

Desuden angår opfindelsen en emulsion til tekniske og kosmetiske formål og indeholdende sædvanligt i emulsioner anvendte fedtstoffer og/eller olier, voksarter, fedt-alkoholer, fedtsyrer, mineralolier og/eller andre sædvanlige hjælpestoffer samt vand, hvilken emulsion er fremstillet under anvendelse af et polyæterderivat som emulgator og emulsionen er kendetegnet ved, at polyæterderivatet er et polyæterderivat som angivet i krav 1-3, og det udgør en mængde på 0,5-10 vægt%, regnet på hele emulsionens vægt.

Disse polyæterderivater svarer i sammensætning til den almene formel

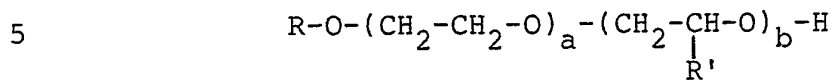


hvor R^1 er en alifatisk kulbrinterest med 1 til 3 kulstofatomer, R^2 er en alifatisk kulbrinterest med 8 til 30 kulstofatomer, m er et tal 10-50, n er et tal 0-10 og p et tal 1-10.

Disse hidtil ukendte æterderivater fremstilles analogt med de kendte omsætninger og alkoholer med 1,2-epoxyder, fx beskrevet i Houben-Weyl), Methoden der organischen Chemie (1965), bind 14,2 side 436 til 450.

Der kendes allerede emulgatorer tilhørende mange forskellige stofklasser, fx sorbitan, fedtsyreestere og ætoxylater deraf, ikke-ionogene, anionaktive eller kationaktive tensider og fosforsyre-partialestersalte. Særlig betydning har de nævnte fedtsyreestere og ætoxylater deraf, der dog har den ulempe at de er mere ømfindtlige over for hydrolyse end mange andre stofgrupper. Emulgatorer der indeholder aminnitrogen i bundet form er i almindelighed toksiske og fører til hudirritation.

Fra USA patentskrift nr. 4.207.421 kendes der bio-
nedbrydelige, alkalistabile nonioniske polyætere med den
almene formel

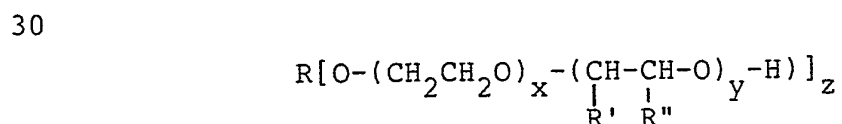


10 hvor R er en ligekædet alkylgruppe med gennemsnitligt 16-
18 kulstofatomer, R' metyl eller ætyl, a er et tal med en
gennemsnitsværdi på 9-15 og b med gennemsnitsværdien 3-5.

Disse polyætere afviger fra de ifølge den forelig-
gende opfindelse anvendte i to væsentlige henseender. For
det første er alkylgruppen R langkædet, mens den tilsvaren-
de alifatiske kulbrinterest R¹ i de ifølge opfindelsen an-
15 vendte polyætere kun indeholder 1-3 kulstofatomer. For det
andet har kulbrinteresten R' i US-skriftet kun 1 eller 2
C-atomer, mens der i de ifølge den foreliggende opfindelse
anvendte polyætere er tillejret et langkædet epoxid med
en kulbrinterest med 8-30 kulstofatomer.

20 De ifølge opfindelsen anvendte polyætere har således
en anden struktur end de kendte, og de har den fordel at
de fører til væsentligt mere stabile emulsioner, både hvad
angår lagerstabilitet og varme- og kuldestabilitet. Denne
stabilitet af emulsioner dannet ved hjælp af de omhand-
25 lede polyætere er særdeles god endnu efter tre måneder.

Fra USA patentskrift nr. 4.302.349 kendes der alka-
listabile addukter af alkoholer og olefinoxider egnet til
nedsættelse af grænsefladespændingen af oliefaser i forhold
til vand. De har formlen



35 hvor z er 1 eller 2, idet hvis z=1, R er alkyl, aralkyl
eller alkylaryl med 8-22 C-atomer i alkyldelen eller
C₂₋₂₂ hydroxyalkyl, mens R er alkylen eller arylalkylen

med 4-22 C-atomer i den alifatiske del hvis $z=2$; R' og R" er hver for sig hydrogen eller C_{1-20} alkyl, x er 10-40 og y er 1,2-5.

5 Strukturelt adskiller disse kendte forbindelser sig først og fremmest fra de ifølge opfindelsen anvendte ved den langkædede gruppe R. Det oplyses i skriftet at forbindelserne er praktisk taget uopløselige i vand og deres hovedformål er at være skumdæpende tilsætninger til stærkt skummende tensider eller til motorolier. De angives også at
10 kunne bruges som hjælpe-emulgeringsmidler. At dømme efter skriftet kan disse kendte forbindelser ikke anvendes som emulgeringsmidler alene.

 De polyæterderivater der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse har den fordel at de alt afhængig af deres sammensætning og i modsætning til de fleste kendte emulgatorer kan anvendes både til olie-i-vand og vand-i-olie emulsioner. De er herved i høj grad brugbare både til kosmetiske og til tekniske emulsioner. I sammenligning med estere må deres høje stabilitet mod forsæbning fremhæves. Der behøves ingen antioxidant. De er dermatologisk og toksikologisk
15 uskadelige.

 Som polyæterderivater foretrækkes det ifølge opfindelsen at anvende sådanne hvis kædelængde i det langkædede epoxyd er 12 til 20 C-atomer ($R^2 = 10-18$). Desuden foretrakkes polyæterderivater i hvilke alkylgruppen R^1 er en metylgruppe.
25

 Polyæterderivaterne kan alt efter molekylbygningen anvendes som virksomme emulgatorer til kosmetiske og tekniske formål både i olie-i-vand emulsioner og vand-i-olie emulsioner. Der opnås særligt fordelagtige emulgatorer til olie-i-vand emulsioner når den andel af polyæterblokkene, der er opbygget af polyætylenoxydenheder og eventuelt polypropylenoxydenheder, andrager mindst 60 vægt% af hele polyæterderivatet. Særligt fremragende emulgatorer til vand-i-olie emulsioner er sådanne ved hvilke den andel af polyæterblokkene, der er opbygget af polyætylenoxydenheder og eventuelt polypropylenoxydenheder, højst andrager 50 vægt% af hele
30
35

polyæterderivatet.

Til kosmetiske emulsioner foretrækkes især vand-
i-olie emulsioner, til hvilke de foreliggende polyæterderi-
vater egner sig i særlig grad. Især skal fremhæves den spon-
tane emulgeringsvirkning af disse polyæterderivater og det
5 glatte og glinsende udseende af de dermed fremstillede cre-
mer. Cremerne er ikke klæbrige og er lette at fordele på
huden.

De ifølge opfindelsen anvendte polyæterderivater
10 er farve- og lugtløse og bestandige mod oxydative indvirk-
ninger. De fremstillede emulsioner kan uden vanskelighed
bruges af personer med ømfindtlig hud og efterlader en be-
hagelig følelse på huden. Parfumering kan holdes inden for
snævre grænser, da parfumen ikke skal overdække nogen ube-
15 hagelig egenlugt af polyæterderivaterne, hvad der også be-
virker at sådanne cremer selv i parfumeret tilstand er for-
delagtige for personer med ømfindtlig hud.

Fremstilling af emulsionerne ifølge opfindelsen sker
på simpel og kendt måde ved opløsning af det som emulgator
20 tjenende polyæterderivat i oliefasen ved en forhøjet tempera-
tur på ca. 75°C og efterfølgende langsom tilsætning af den til
ca. 75°C opvarmede vandfase under omrøring af den dannede emulsion.
Indholdsstoffer til de emulsioner, fx kosmetiske emulsioner,
der skal fremstilles såsom regulatorer for hudens fugtighed,
25 udtræk af vegetabiliske virkestoffer, vitaminer, hormoner, pig-
menter, salte, parfumeolier, UV-filterstoffer og farvestoffer
opløses eller fordeles hensigtsmæssigt i den fase hvortil de
pågældende stoffer er bestemt. Den nødvendige mængde emulgator
andrager 0,5 til 10 vægt%, regnet på den samlede emulsion.
30 Den vandmængde der skal indarbejdes kan andrage 20 til 80 vægt%,
regnet på hele emulsionen.

Som oliefase i emulsionen ifølge opfindelsen kan bruges
sædvanligt anvendte produkter såsom animalske og vegetabiliske
olier og fedtstoffer, syntetiske estere af fedtsyrer med alifa-
35 tiske alkoholer, højere fedtalkoholer, voksarter, såkaldte mi-
neralske fedtstoffer og olier såsom paraffinolie, vaselin eller
ceresin og endvidere silikonolier eller silikonefedt.

Nogle eksempler tjener til nærmere belysning af polyæterderivaterne og emulsionerne ifølge opfindelsen. I eksemplerne er alle dele vægtdele.

5 Eksempel 1

I en trehalset kolbe med omrører, nedstigende køler, termometer og gastilledningsrør smeltes alkoholatoxylatet under en nitrogenatmosfære og der tilsættes 45% vandig kaliumhydroxydopløsning i en mængde på 0,5 vægt% af alle udgangsstoffernes samlede vægt. I en halv time opvarmes der under gennemledning af nitrogen til 60°C, der anlægges et vandstrålevakuum og opvarmes i en halv time til 100°C, hvorpå det hele holdes i en halv time på denne temperatur under vakuum. Til sidst afspændes der med nitrogen, opvarmes i en halv time til 15 180°C og tildryppes epoxyalkan i 1 time. Efter en efterreaktionstid på 2 timer er reaktionen afsluttet. Der afkøles til 100°C og neutraliseres med 90% s mælkesyre.

20 Under disse fremstillingsbetingelser fremstilledes der produkter hvis sammensætning og egenskaber var som anført i tabel 1.

25

30

35

Tabel 1

Poly- æter- deri- vat	R ¹	m	n	p	R ²	Vægt- gennemsnitlig molekylvægt	Størknings- punkt	Massefylde	Udseende
A	CH ₃	22,39	0	7,35	C ₁₀ H ₂₁	1750	-	0,9454 g/cm ³ ved 50°C	Gullig viskos væske
B	CH ₃	16,7	0	1,18	C ₁₀ H ₂₁	1050	29 - 32,0°C	1,0220 g/cm ³ ved 50°C	Lys pasta
C	CH ₃	22,39	0	1,43	C ₁₆ H ₃₃	1350	38,5-40,5°C	0,9850 g/cm ³ ved 70°C	Hvid voks
D	C ₃ H ₇	22,39	2	7,35	C ₁₀ H ₂₁	1850	-	0,967 g/cm ³ ved 50°C	Gullig viskos væske

Polyæterderivaterne A og D er vand-i-olie emulgatorer og
polyæterderivaterne B og C olie-i-vand emulgatorer

Eksempel 2

Fremstilling af emulsioner

Der fremstilledes de i de følgende eksempler anførte
 5 vand-i-olie og olie-i-vand emulsioner ved at de ifølge opfindelsen anvendte polyæterderivater sammen med fedtfasens øvrige komponenter opvarmedes til 75°C; desuden opvarmedes vandfasens komponenter også til 75°C og derpå sattes den langsomt til den varme fedtfase, i begyndelsen under hurtig omrøring. Efter afkøling af den færdige emulsion parfumeres der om ønsket. På tilsvarende måde
 10 fremstilledes der desuden emulsioner ved hvilke der til sammenligning anvendtes i handelen gående emulgatorer.

For alle de gamle emulsioners vedkommende vurderedes lagerstabiliteten over et tidsrum på mindst 3 måneder under iagttagelse af eventuel olie- eller vandudskillelse. Desuden bestemte man varmostabiliteten ved en temperatur på 45°C, kuldestabiliteten ved en temperatur på -5°C og stabiliteten ved 20°C.

Vurderingen af lagerstabiliteten, varmostabiliteten og
 20 kuldestabiliteten skete efter en skala:

1 = særdeles god

2 = brugbar

3 = ubrugelig

25 Eksempel 3

Vand-i-olie emulsionFedtfase

30 3,0 dele emulgator
 3,0 dele lanolin
 5,0 dele lanolinalkohol
 3,0 dele hydroxystearinsyret triglycerid
 14,0 dele paraffinolie
 35 0,2 dele konserveringsmiddel

Vandfase

5,0 dele sorbitol 70%
 0,5 dele magniumsulfat
 0,2 dele boraks
 5 65,6 dele vand
 0,5 dele parfumeolie

Emulsionerne fremstilles under anvendelse af emulga-
 torerne

10

E I = polyæterderivat A

E II = polyæterderivat B

E III = sorbitanmonooleat

15

Egenskaber	E I	E II	E III
Lagerstabilitet	1	1	2
Varmestabilitet	1	1	3
Kuldestabilitet	1	2	3

20

Eksempel 4

Vand-i-olie emulsionFedtfase

25

3,0 dele emulgator
 3,0 dele PEG-20/Dodecylglykol copolymer
 5,0 dele mikrovoks
 17,0 dele paraffinolie
 2,0 dele lanolinalkohol

30

Vandfase

35

5,0 dele sorbitol 70%
 65,0 dele vand

Der anvendtes følgende emulgatorer:

E III = polyæterderivat A
 E IV = polyglycerolisostearat
 E V = decaglyceroldecaoleat
 E VI = blanding af oleylfosforsyreestere

5

Egenskaber	E III	EIV	EV	E VI
Lagerstabilitet	1	1	1	1
Varmestabilitet	1	2	2	2
Kuldestabilitet	1	2	2	2

10

Eksempel 5

15

Vand-i-Olie emulsion
Fedtfase

3,0 dele emulgator

5,0 dele absorptionsgrundlag

5,0 dele bivoks

20

20,0 dele isopropylstearat

Vandfase

5,0 dele sorbitol 70%

25

62,0 dele vand

Der anvendtes følgende emulgatorer:

E VII = polyæterderivat A

E VIII = polyglycerolisostearat

30

Egenskaber	E VII	EVIII
Lagerstabilitet	1	1
Varmestabilitet	1	2
Kuldestabilitet	1	2

35

Eksempel 6

Ölje-i-vand emulsionFedtfase

- 2,0 dele emulgator
 5 5,0 dele isocetylstearat
 5,0 dele 90% glycerolmonostearat
 6,0 dele stearinsyre
 0,2 dele konserveringsmiddel

10 Vandfase

- 3,0 dele glycerol
 0,3 dele konserveringsmiddel
 77,2 dele vand
 15 0,3 dele parfumeolie

Der anvendtes følgende emulgatorer:

E IX = polyæterderivat B

E X = polyæterderivat C

- 20 E XI = polyoxyætylenglycerinmonooleat

Egenskaber	E IX	E X	E XI
Lagerstabilitet	1	1	1
25 Varmestabilitet	1	3	3
Kuldestabilitet	1	3	3

- 30 Det ses at emulsionsstabiliteten af EX (ifølge opfindelsen) ikke er bedre end af E XI (ikke ifølge opfindelsen). E XI har alligevel den ulempe i forhold til EX at selve emulgatoren er kemisk mindre stabil og har tendens til at blive harsk; og at det i øvrigt er værdifuldt, især til kosmetiske formål, at
 35 have emulgatorer med væsensforskellig sammensætning til rådighed selv om de er lige lager-, kulde- og varmebestandige.

Eksempel 7

Olie-i-vand emulsion

Fedtfase

5

3,0 dele emulgator
 2,0 dele acetyleret lanolin
 1,6 dele glycerolmonostearat
 2,0 dele stearinsyre
 10 6,0 dele paraffinolie
 2,0 dele cetylalkohol
 0,2 dele konserveringsmiddel

Vandfase

15

5,0 dele sorbitol 70%
 1,5 dele magniumaluminiumsilikat
 0,3 dele konserveringsmiddel
 dele vand
 20 0,2 dele parfumeolie

Der anvendtes følgende emulgatorer:

E XII = polyæterderivat B

E XIII = polyæterderivat C

E XIV = polyoxyætylenmetylglukosidsequistearatester

25

Egenskaber	E XII	E XIII	E XIV
Lagerstabilitet	1	1	3
Varmestabilitet	1	1	3
30 Kuldestabilitet	1	2	3

35

Eksempel 8

Olie-i-vand-emulsion

5 Fedtfase

3,0 dele emulgator
 6,0 dele montanvoks
 9,0 dele isopropylstearat
 2,0 dele sesamolie
 0,02 dele antioxidant
 0,2 dele konserveringsmiddel

10

Vandfase

0,3 dele trietanolamin
 0,3 dele karboxyvinylpolymer
 0,3 dele konserveringsmiddel
 78,68 dele vand
 0,2 dele parfumeolie

20

Der anvendtes følgende emulgatorer:

E XV = polyæterderivat B

E XVI = polyæterderivat C

E XVII = blanding af fedtalkoholtetraglykolfosforsyreestere

25

Egenskaber	E XV	E XVI	E XVII
Lagerstabilitet	1	1	1
Varmestabilitet	1	1	3
Kuldestabilitet	1	1	2

30

35

P a t e n t k r a v

1. Anvendelse af et polyæterderivat som emulgator i emulsioner, hvilket polyæterderivat er fremstillet ved trinvis tillejring af 1-10 mol af et langkædet 1,2-epoxid indeholdende 10 til 32 kulstofatomer ved temperaturer på 100 til 200°C til en polyætylenglykolmonoalkylæter hvis vægtgennemsnitlige molekylvægt er 472 til 2260 og hvis alkylgruppe indeholder 1-3 kulstofatomer, eller til en polyætylenglykol-polypropylenglykolmonoalkylæter hvis vægtgennemsnitlige molekylvægt er 530-2840, hvis tilbagevendende ætylenoxidenheder og propylenoxidenheder hver danner en blok, hvorved propylenglykolblokken har en vægtgennemsnitlig molekylvægt på højst 580, og hvis alkylætergruppe danner polyætylenglykolblokkens ende og indeholder 1 til 3 kulstofatomer, idet tillejringen er sket under anvendelse af 0,1 til 1 vægt% alkalihydroxid, regnet på udgangsstoffernes samlede vægt.
2. Anvendelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at det langkædede epoxyd indeholder 12-20 kulstofatomer.
3. Anvendelse ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved at alkylgruppen er en metylgruppe.
4. Anvendelse ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at emulsionerne er vand-i-olie emulsioner.
5. Emulsion til tekniske og kosmetiske formål og indeholdende sædvanligt i emulsioner anvendte fedtstoffer og/eller olier, voksarter, fedtalkoholer, fedtsyrer, mineralolier og/eller andre sædvanlige hjælpestoffer samt vand, hvilken emulsion er fremstillet under anvendelse af et polyæterderivat som emulgator, k e n d e t e g n e t ved at polyæterderivatet er et polyæterderivat som angivet i krav 1-3 og det udgør en mængde på 0,5-10 vægt%, regnet på hele emulsionens vægt.