



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 282 340**

(51) Int. Cl.:

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 1/83 (2006.01)

A61K 8/11 (2006.01)

A61K 8/41 (2006.01)

A61K 8/44 (2006.01)

A61K 8/46 (2006.01)

A61K 8/60 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61Q 5/02 (2006.01)

A61Q 19/10 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02009724 .2**

(86) Fecha de presentación : **30.04.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1359213**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2003**

(54) Título: **Preparaciones tensioactivas acuosas.**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2007

(73) Titular/es: **Cognis IP Management GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es: **De Moragas, Maria;**
Burgo, Antonino y
Fabry, Bernd

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Preparaciones tensioactivas acuosas.

5 **Campo de la invención**

La invención se encuentra en el campo de los productos activos encapsulados y se refiere al empleo de preparaciones de tensioactivos para la obtención de champúes para el cabello.

10 **Estado de la técnica**

La encapsulación de los productos activos se ha revelado en los últimos años como una posibilidad interesante para formular en una receta productos que, en otro caso serían incompatibles entre sí, así como también para liberar de manera controlada o bien retardada en el tiempo de determinados productos activos. Entre éstas se emplean microcápsulas que están rellenas con colorantes, con productos tales como por ejemplo agentes para el fregado de la vajilla, con champúes o con productos para dar forma al peinado únicamente por motivos estéticos. Muchas de estas preparaciones contienen necesariamente sustancias tensioactivas, que sin embargo tienen el inconveniente de que disuelven de una manera más o menos rápida la membrana de revestimiento de la mayoría de las microcápsulas que se encuentran en el mercado, lo cual conduce entonces a una liberación prematura e indeseada de los productos activos contenidos en las mismas. De este modo se reivindica en la solicitud de patente internacional WO 00/65020 (Henkel) un agente para el fregado a mano de la vajilla, que contiene productos activos encapsulados en una fase tensioactiva que contiene tensioactivos aniónicos y anfóteros. Aún cuando el rendimiento en la aplicación industrial de esta preparación es completamente satisfactorio, presenta, sin embargo, el inconveniente anteriormente descrito de que las microcápsulas no son completamente satisfactorias al menos a temperaturas elevadas. Una preparación clara como el agua, que contenga microcápsulas cargadas con colorante azul oscuro, se colorea por ejemplo, como consecuencia de la propagación de la disolución de la membrana de recubrimiento en el transcurso de cuatro semanas dando un color azul cielo. Según los ensayos de la solicitante puede hacerse responsable de este efecto, especialmente, al empleo concomitante de los tensioactivos anfóteros.

La tarea de la invención consistía, por lo tanto, en proporcionar nuevas preparaciones de tensioactivos aniónicos de tipo comparable, que con un nivel de rendimiento comparable estuviesen exentas de los inconvenientes anteriormente descritos, es decir que las microcápsulas permanezcan estables durante un período de tiempo claramente mayor sin que se disuelvan las membranas de recubrimiento.

35 **Descripción de la invención**

El objeto de la invención es el empleo de preparaciones tensioactivas acuosas con una viscosidad más elevada, que contienen

- 40 (a) tensioactivos aniónicos,
- (b1) alquil- y/o alqueniloligoglicósidos y/o
- (b2) óxidos de amina,
- 45 (c) agentes espesantes,
- (d) productos activos encapsulados así como, en caso dado,
- 50 (e) hasta la mitad de la cantidad en peso de tensioactivos no iónicos (componentes b1 y b2) de tensioactivos anfóteros y/o de tensioactivos zwitteriónicos,

para la obtención de champúes para el cabello.

55 Sorprendentemente, se ha encontrado, que el intercambio de los tensioactivos anfóteros o bien zwitteriónicos por tensioactivos no iónicos del tipo de los alquil- y/o de los alqueniloligoglicósidos y/o por óxidos de amina, conduce a una estabilidad sensiblemente mejorada de las microcápsulas, es decir que las microcápsulas resisten al medio circundante tensioactiva durante un tiempo mayor sin que se disuelvan y, de este modo, sin que liberen prematuramente a los productos activos. La invención se base en el descubrimiento de que el empleo de los tensioactivos no iónicos permite, incluso, el empleo concomitante de betaínas hasta aproximadamente la mitad de la cantidad en peso de los tensioactivos no iónicos.

Tensioactivos aniónicos

65 Ejemplos típicos de tensioactivos aniónicos, que representan al componente (a), son jabones, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos, olefinasulfonatos, alquilétersulfonatos de alquilo, étersulfonatos de glicerina, α -metilétersulfonatos, ácidos sulfograsos, alquilsulfatos, alquilétersulfatos, étersulfatos de glicerina, étersulfatos de ácidos grasos, hidroxilétersulfatos mixtos, monoglicérido(éter)sulfatos, amido(éter)sulfatos de ácidos grasos, mono- y dialquilsulfo-

ES 2 282 340 T3

succinatos, mono- y dialquilsulfosuccinatos, sulfotriglicéridos, jabones de amidas, ácidos etercarboxílicos y sus sales, isetionatos de ácidos grasos, sarcosinatos de ácidos grasos, tauridos de ácidos grasos, N-acilaminoácidos tales como, por ejemplo, lactilatos de acilo, tartratos de acilo, glutamatos de acilo y aspartatos de acilo, alquiloligoglucósidosulfatos, condensados de ácidos grasos de proteína (especialmente productos vegetales a base de trigo) y alquil(éter) fosfatos. En tanto en cuanto los tensioactivos aniónicos contengan cadenas de poliglicoléter, éstas pueden presentar una distribución de los homólogos convencional, pero, sin embargo, preferentemente estrecha. Es especialmente preferente el empleo de tensioactivos aniónicos del tipo de los alcanosulfonatos, los alquilsulfatos, los acilglutamatos así como, especialmente, los alquilétersulfatos.

Los alquilétersulfatos representan tensioactivos aniónicos, que se obtienen mediante sulfatación y subsiguiente neutralización de los polietilenglicoléteres. Éstos corresponden, preferentemente, a la fórmula (I),



en la que R^1 significa un resto alquilo o alqueniilo, lineal o ramificado, con 6 hasta 22 y, preferentemente, con 12 hasta 18 átomos de carbono, n significa números desde 1 hasta 10, preferentemente desde 2 hasta 5 y X significa álcali, alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio o glucamonio. Ejemplos típicos son los sulfatos de los productos de adición de 1 hasta 10, preferentemente de 2 hasta 5 moles de óxido de etileno sobre alcohol caprónico, alcohol caprílico, alcohol caprílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, cocoilalcohol, alcohol cetearílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico así como sus mezclas en forma de las correspondientes sales de sodio, de potasio, de amonio o de trietanolamonio. Es especialmente preferente el empleo de laurilétersulfato de sodio (Sodium Laureth Sulfate).

Alquil- y/o alqueniloligoglicósidos

Los alquil- y/o alqueniloligoglicósidos, que entran en consideración como componente (b1), representan tensioactivos no iónicos conocidos, que corresponden a la fórmula (II)



en la que R^2 significa un resto alquilo y/o alqueniilo con 4 hasta 22 átomos de carbono, G significa un resto sacárico con 5 o 6 átomos de carbono y p significa números desde 1 hasta 10. Éstos pueden obtenerse según los procedimientos del ramo de la química orgánica preparativa. Los alquil- y/o alqueniloligoglicósidos pueden derivarse de aldosas o bien de cetosas con 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente de la glucosa. Los alquil- y/o alqueniloligoglucósidos preferentes son, por lo tanto, alquil- y/o alqueniloligoglucósidos. El índice numérico p en la fórmula general (II) indica el grado de oligomerización (DP), es decir la distribución de los monoglicósidos y de los oligoglicósidos y representa un número comprendido entre 1 y 10. Mientras que p, en un compuesto dado, tiene que ser siempre un número entero y, en este caso, puede tomar valores $p = 1$ hasta 6, el valor p para un alquiloligoglicósido determinado es una magnitud numérica, determinada analíticamente, que, la mayoría de las veces, representa un número fraccionario. Preferentemente se emplearán alquil- y/o alqueniloligoglicósidos con un grado medio de oligomerización desde 1,1 hasta 3,0. Desde el punto de vista de la aplicación industrial son preferentes aquellos alquil- y/o alqueniloligoglicósidos, cuyo grado de oligomerización sea menor que 1,7 y que se encuentre comprendido, preferentemente, entre 1,2 y 1,4.

El resto alquilo o bien alqueniilo R^2 puede derivarse de alcoholes primarios con 4 hasta 11, preferentemente con 8 hasta 10 átomos de carbono. Ejemplos típicos son el butanol, el alcohol caprónico, el alcohol caprílico, el alcohol caprílico y el alcohol undecílico así como sus mezclas industriales, como las que se obtienen, por ejemplo, en la hidrogenación de ésteres de metilo de ácidos grasos industriales o en el transcurso de la hidrogenación de los aldehídos en la oxosíntesis de Roelen. Son preferentes los alquiloligoglucósidos con una longitud de cadena de 8 hasta 10 átomos de carbono ($DP = 1$ hasta 3), que se obtienen como producto de cabeza durante la separación por destilación de alcoholes grasos de coco industriales con 8-18 átomos de carbono y que pueden estar impurificados con una proporción menor que el 6% en peso de alcohol con 12 átomos de carbono, así como alquiloligoglucósidos a base de oxoalcoholes industriales con 9/11 átomos de carbono ($DP = 1$ hasta 3). El resto alquilo o bien alqueniilo R^1 puede derivarse además de alcoholes primarios con 12 hasta 22, preferentemente con 12 hasta 14 átomos de carbono. Ejemplos típicos son el alcohol laurílico, el alcohol miristílico, el alcohol cetílico, el alcohol palmoleílico, el alcohol estearílico, el alcohol isoestearílico, el alcohol oleílico, el alcohol elaidílico, el alcohol petroselinílico, el alcohol araquílico, el alcohol gadoleílico, el alcohol behenílico, el alcohol erucílico, el alcohol brasidílico así como sus mezclas industriales, que pueden obtenerse como se ha descrito anteriormente. Son preferentes los alquiloligoglucósidos a base de alcoholes de coco endurecidos con 12/14 átomos de carbono con un DP de 1 hasta 3.

Óxidos de amina

Los óxidos de aminas, que forman el componente (b2), representan productos tensioactivos, que se asocian, usualmente, a los tensioactivos no iónicos. Éstos se obtienen, por ejemplo, por oxidación de aminas terciarias con peróxidos y corresponden, preferentemente, a la fórmula (III),



ES 2 282 340 T3

en la que R³ significa un resto alquilo o alqueno, lineal o ramificado, con 6 hasta 22, preferentemente con 12 hasta 18 átomos de carbono o un resto bencilo y R⁴ y R⁵ significan, independientemente entre sí, R³ o restos alquilo lineales o ramificados con 1 hasta 4 átomos de carbono. Ejemplos típicos son los óxidos de dimetilbencilamina, de dimetillaurilamina, de dimetilmiristilamina, de dimetil-cetilamina, de dimetilestearilamina, de dimetilisostearilamina, de dimetioleilamina, de dimetilocoilamina, de dimetilcetarilamina, de dimetilbehenilamina, de dimetilerucilamina, de dietillaurilamina, de dietilmiristilamina, de dietilcetilamina, de dietilestearilamina, de dietilisostearilamina, de dietioleilamina, de dietil-cocoilamina, de dietilcetarilamina, de dietilbehenilamina, de dietilerucilamina, de metildilaurilamina, de metildimiristilamina, de metildicetilamina, de metildistearilamina, de metildiisostearilamina, de metildioleilamina, de metil-dicocoilamina, de metildicetarilamina, de metildibehenilamina, de metil-dierucilamina, de trilaurilamina, de tricocoilamina y de tricetarilamina.

Agentes espesantes

Los agentes espesantes (componente c) tienen como cometido, proporcionar a las preparaciones una viscosidad tal elevada, que las micropartículas permanezcan dispersadas de manera estable, es decir, que no se depositen en el fondo en el transcurso del almacenamiento. Bajo la expresión de viscosidad elevada debe entenderse, por lo tanto, una reología tal, que se asegure la estabilización de las microcápsulas. Usualmente, tales viscosidades se encuentran por encima de 100 y, preferentemente, por encima de 500 mPas (determinadas según Brookfield, viscosímetro RVT, a 20°C, husillo 1, 10 rpm), preferentemente en el intervalo comprendido entre 200 hasta 2.000 y, especialmente, desde 500 hasta 1.000 mPas.

Los agentes espesantes adecuados son todos aquellos productos, que proporcionen una viscosidad correspondientemente elevada a las preparaciones de tensioactivos. Preferentemente se trata, sin embargo, de compuestos polímeros, puesto que éstos son capaces de establecer una red tridimensional en las preparaciones acuosas, en la que se estabilizan las microcápsulas. Ejemplos típicos son tipos de Aerosil (ácidos silícicos hidrófilos), los polisacáridos, especialmente la goma xantano, el guar-guar, el agar-agar, los alginatos y las tilosas, la carboximetilcelulosa y la hidroxietilcelulosa y la hidroxipropilcelulosa, además los monoésteres y los diésteres de polietilenglicol de elevado peso molecular de los ácidos grasos, los poliácridatos (por ejemplo Carbopole® y tipos de Pemulen de Goodrich; Synthalene® de Sigma; tipos de Keltrol de Kelco; tipos de Sepigel de Seppic; tipos de Salcare de Allied Colloids), poliácridamidas, polímero, alcohol polivinílico y polivinilpirrolidona. Se han revelado, también, como especialmente activos las bentonitas, tales como, por ejemplo, Bentone® Gel VS-5PC (Rheox), que están constituidas por una mezcla formada por ciclopentasiloxano, disteardimonium hectorita y por carbonato de propileno.

Productos activos

Los productos activos, que entran en consideración para la microencapsulación (componente d) pueden subdividirse en dos grupos, concretamente entre aquellos que reaccionarían, en otro caso, con los componentes de la fase acuosa y aquellos que, aún siendo químicamente estables, deben ser liberados solo, específicamente, durante la aplicación. Al primer grupo pertenecen, especialmente, los tensioactivos catiónicos, que formarían sales con los componentes aniónicos. Al segundo grupo pertenecen aquellos productos, que deben proteger y cuidar la piel en el momento de la puesta en contacto de las preparaciones tensioactivas, es decir, por ejemplo, en el momento el proceso de fregado a mano. A éstos pertenecen los productos activos biógenos tales como, por ejemplo, la vitamina E y sus derivados (por ejemplo el tocoferol, el acetato de tocoferol, el palmitato de tocoferol), la vitamina A y sus derivados (por ejemplo la carotina), la cafeína, el ácido ascórbico, los ácidos (desoxi)ribonucleicos y sus productos de fragmentación, el β -glucano, el retinol, el bisabolol, la alantoína, el fitantriol, en pantenol, los ácidos AHA, los aminoácidos, las ceramidas, las pseudoceramidas, el quitosano, el mentol, el escualeno, los aceites esenciales (por ejemplo el aceite de jojoba), las proteínas vegetales y sus productos de hidrólisis así como los extractos vegetales y los complejos vitamínicos. Es especialmente preferente el empleo del escualeno, del quitosano, del mentol, del retinol (la vitamina A), de la cafeína, de las proteínas vegetales y de sus productos de hidrólisis, de las carotinas y del aceite de jojoba, dado que éstos contribuyen al equilibrio de la capa hidrolípida cutánea, evitan la pérdida de agua, y proporcionan a la piel un tacto suave y elástico, por ejemplo después del fregado.

Finalmente, entran en consideración como productos activos, a ser encapsulados, también aquellos productos, que no tienen ninguna contribución directa para el rendimiento de los agentes, sino que se les añaden por motivos estéticos, tales como, por ejemplo, colorantes, pigmentos colorantes, esencias perfumantes y aromas. Como esencias perfumantes pueden citarse mezclas constituidas por productos odorizantes naturales y sintéticos. Los productos odorizantes naturales son los extractos de flores (flor de Lis, lavanda, rosas, jazmín, neroli, Ylang-Ylang), de tallos y de hojas (geranio, Patchouli, Petitgrain), de frutos (anís, cilantro, comino, enebro), de cáscaras de frutos (Bergamota, limón, naranja), de raíces (Macis, Angélica, apio, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), de maderas (madera de pino, de sándalo, de Guajak, de cedro, de rosal), hierbas aromáticas y gramíneas (estragón, Lemongras, salvia, Thymian), de agujas y ramas (pinos, abetos, rodenos, carrasco), de resinas y bálsamos (Galbanum, Elemi, Benzoe, mirto, Olibanum, Opoponax). Además, entran en consideración materias primas animales tales como, por ejemplo, civeto y castóreo. Ejemplos típicos de compuestos odorizantes sintéticos son productos del tipo de los ésteres, de los éteres, de los aldehídos, de las cetonas, de los alcoholes y de los hidrocarburos. Los compuestos odorizantes del tipo de los ésteres son, por ejemplo, el acetato de bencilo, el isobutirato de fenoxietilo, el acetato de p-terc.-butilciclohexilo, el acetato de linalilo, el acetato de dimetilbencilcarbinilo, el acetato de feniletilo, el benzoato de linalilo, el formiato de bencilo, el fenilglicinato de etilmetilo, el propionato de alilciclohexilo, el propionato de estiralilo y el salicilato de bencilo. A los éteres pertenecen, por ejemplo, el benciletiléter, a los aldehídos pertenecen, por ejemplo los alcanales lineales con 8 hasta

18 átomos de carbono, el citral, el citronelal, el citrioneliloxiacetaldehído, el ciclamenaldehído, la hidroxicitronelal, el linalil y el bourgeonal, a las cetonas pertenecen, por ejemplo, la jonona, la α -isometiljonona y la metilcedrilcetona, a los alcoholes pertenecen el anetol, el citronelol, el eugenol, el isoeugenol, el geraniol, el linalool, el alcohol feniletílico y el terpineol, a los hidrocarburos pertenecen, fundamentalmente, los terpenos y los bálsamos. Preferentemente se emplearán, sin embargo, mezclas de diversos productos odorizantes, que proporcionen, conjuntamente, la nota de olor correspondiente. También son adecuadas esencias perfumantes de baja volatilidad, que se emplean la mayoría de las veces como componentes aromatizantes, a modo de esencias perfumantes, por ejemplo la esencia de salvia, la esencia de manzanilla, la esencia de clavel, la esencia de melisa, la esencia de hierbabuena, la esencia de hojas de canela, la esencia de pétalos de tilo, la esencia de bayas de enebro, la esencia de vetiver, la esencia de olibano, la esencia de galbano, la esencia de labolanum y la esencia de lavanda. Preferentemente se emplearán la esencia de bergamota, el dihidromircenol, el linalil, el liral, el citronelol, el alcohol feniletílico, el α -hexilcinamoaldehído, el geraniol, la benzilcetona, el ciclamenaldehído, el linalool, el Biosambrene Forte, el ambroxano, el indol, la hediona, el Sandelice, la esencia de limón, la esencia de mandarina, la esencia de naranja, el glicolato de alilamilo, el Cyclovertal, la esencia de lavanda, la esencia de salvia de moscatel, la β -damascona, la esencia de geranio Bourbon, el salicilato de ciclohexilo, el Vertofix Coeur, el Iso-E-Super, el Fixolide NP, el Evernyl, el Iraldein gamma, el ácido fenilacético, el acetato de geraniol, el acetato de bencilo, el óxido de rosas, el romilato, el irotilo y el floramato individualmente o en mezclas. Como aromas entran en consideración, por ejemplo, la esencia de menta, la esencia de hierbabuena, la esencia de anís, la esencia de anís estrellado, la esencia de comino, la esencia de eucalipto, la esencia de hinojo, la esencia de limón, la esencia de siempreviva, la esencia de clavel, el mentol y similares.

La proporción de los productos activos en las microcápsulas puede estar comprendida entre un 1 y un 30, preferentemente entre un 5 y un 25 y, especialmente, entre un 15 y un 20% en peso.

Microcápsulas

Se entenderán por el técnico en la materia, bajo la expresión de “microcápsulas”, aquellos agregados esféricos con un diámetro comprendido en el intervalo desde aproximadamente 0,0001 hasta aproximadamente 5 mm, que contengan, al menos, un núcleo sólido o líquido, que esté rodeado por, al menos, un recubrimiento continuo. Dicho exactamente, se trata de fases líquidas o sólidas, finamente dispersadas, recubiertas con polímeros formadores de película, durante cuya obtención se precipitan los polímeros sobre el material a ser recubierto, tras emulsión y coacervación o polimerización en la superficie límite. Según otro procedimiento se absorberán ceras fundidas en una matriz (“microesponjas”), que pueden recubrirse adicionalmente con polímeros formadores de película a modo de micropartículas. Las pequeñas cápsulas, microscópicas, también denominadas nanocápsulas, pueden secarse como el polvo. Además de las microcápsulas de un solo núcleo se conocen, también, agregados polinucleares, denominados también microesferas, que contienen dos o varios núcleos distribuidos en el material de revestimiento continuo. Las microcápsulas con un núcleo o con varios núcleos pueden estar rodeadas, además, por un segundo, por un tercer, etc. recubrimiento adicional. El recubrimiento puede estar constituido por materiales naturales, semisintéticos o sintéticos. Los materiales de recubrimiento naturales son, por ejemplo, la goma arábiga, el agar-agar, la agarosa, la maltodextrina, el ácido alginico o bien sus sales, por ejemplo el alginato de sodio o de calcio, las grasas y los ácidos grasos, el alcohol cetílico, el colágeno, el quitosano, la lecitina, la gelatina, la albúmina, la goma laca, los polisacáridos tales como el almidón o el dextrano, los polipéptidos, los hidrolizados de proteína, la sucrosa y las ceras. Los materiales de recubrimiento semisintéticos son, entre otros, las celulosas químicamente modificadas, especialmente los ésteres y los éteres de celulosa, por ejemplo el acetato de celulosa, la etilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la hidroxipropilmetilcelulosa y la carboximetilcelulosa, así como los derivados del almidón, especialmente los éteres y los ésteres de almidón. Los materiales de recubrimiento sintéticos son, por ejemplo, los polímeros tales como los poliácridatos, las poliamidas, el alcohol polivinílico o la polivinilpirrolidona.

Ejemplos de microcápsulas, del estado de la técnica, son los productos comerciales siguientes (se ha dado entre paréntesis el correspondiente material de revestimiento): *Hallcrest Microcapsules* (gelatinas, goma arábiga), *Coletica Thalaspheeres* (colágeno marítimo), *Lipotec Millicapseln* (ácido alginico, agar-agar), *Induchem Unispheres* (lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa); *Unicerin C30* (lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa), *Kobo Glycospheres* (almidón modificado, ésteres de ácidos grasos, fosfolípidos), *Softspheres* (agar-agar modificado) y *Kuhs Probiol Nanospheres* (fosfolípidos) así como *Primaspheres* y *Primasponges* (quitosano, alginatos) y *Primasys* (fosfolípidos).

Las microcápsulas de quitosano y los procedimientos para su obtención constituyen el objeto de solicitudes de patente anteriores de la solicitante [WO 01/01926, WO 01/01927, WO 01/01928, WO 01/01929]. Las microcápsulas con diámetros medios en el intervalo desde 0,0001 hasta 5, preferentemente desde 0,001 hasta 0,5 y, especialmente, desde 0,005 hasta 0,1 mm, que están constituidas por una membrana de recubrimiento y por una matriz, que contiene los productos activos, pueden obtenerse, por ejemplo, si

- (a1) se prepara una matriz a partir de los formadores de gel, de los quitosanos y de los productos activos,
- (a2) en caso dado, se dispersa la matriz en una fase oleaginosa,
- (a3) se trata la matriz, dispersada, con soluciones acuosas de polímeros aniónicos y, en caso dado, se elimina aquí la fase oleaginosa;

o

(b1) se prepara una matriz a partir de los formadores de gel, de los polímeros aniónicos y de los productos activos,

(b2) en caso dado, se dispersa la matriz en una fase oleaginosa,

(b3) se trata la matriz, dispersada, con soluciones acuosas de quitosanos y, en caso dado, se elimina aquí la fase oleaginosa;

o

(c1) se elaboran preparaciones acuosas del producto activo con cuerpos oleaginosos en presencia de emulsio-
nantes para dar emulsiones aceite-en-agua (O/W),

(c2) se tratan las emulsiones, obtenidas de este modo, con soluciones acuosas de los polímeros aniónicos,

(c3) la matriz, obtenida de este modo, se pone en contacto con soluciones acuosas de los quitosanos y

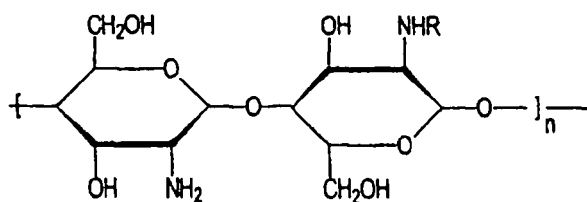
(c4) los productos encapsulados, obtenidos de este modo, se separan de la fase acuosa.

Formadores de gel

En el sentido de la invención se tendrán en consideración como formadores de gel preferentemente aquellos productos, que muestren la propiedad de formar geles en solución acuosa a temperaturas por encima de 40°C. Ejemplos típicos a este respecto son heteropolisacáridos y proteínas. Como heteropolisacáridos termorreguladores entran en consideración preferentemente agarosas, que pueden presentarse en forma de agar-agar, obtenible a partir de algas rojas incluso junto con hasta un 30% en peso de agarpectinas no formadoras de gel. Los componentes principales de las agarosas son polisacáridos lineales constituidos por D-galactosa y 3,6-anhidro-L-galactosa, que están enlazadas de manera alternativa de una forma β -1,3- y β -1,4-glicosídica. Los heteropolisacáridos tienen, preferentemente, un peso molecular en el intervalo desde 110.000 hasta 160.000 y son tanto incoloros como también insípidos. Como alternativas entran en consideración pectinas, xantanos (también goma xantano) así como sus mezclas. Además son preferentes aquellos tipos que formen geles todavía en solución acuosa al 1% en peso, que no fundan por debajo de 80°C y que se solidifiquen de nuevo ya por debajo de 40°C. Entre el grupo de las proteínas termorreguladoras pueden citarse, de manera ejemplificativa, los diversos tipos de gelatinas.

Quitosanos

Los quitosanos representan biopolímeros y pertenecen al grupo de los hidrocoloides. Desde el punto de vista químico se trata de quitinas parcialmente desacetiladas con pesos moleculares variables, que contienen las unidades monómeras -idealizadas- siguientes:



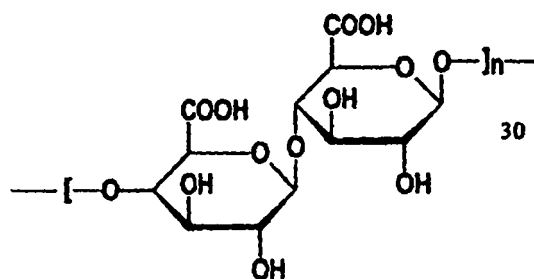
En contra de lo que ocurre en la mayoría de los hidrocoloides, que están cargados negativamente en el campo de los valores biológicos de pH, los quitosanos representan, bajo estas condiciones, biopolímeros catiónicos. Los quitosanos cargados positivamente pueden interaccionar con superficies cargadas con signo contrario y, por lo tanto, se emplean en agentes cosméticos para el cuidado del cabello y corporal así como en preparaciones farmacéuticas. Para la obtención de los quitosanos se parte de quitina, preferentemente de restos de conchas de crustáceos, que están disponibles en grandes cantidades a modo de materia prima barata. Usualmente, la quitina se desproteíniza en primer lugar según un procedimiento, que ha sido descrito por primera vez por Hackmann *et al.*, mediante la adición de bases, se desmineraliza mediante la adición de ácidos minerales y, finalmente se desacetila por adición de bases fuertes, pudiendo estar distribuido el peso molecular dentro de un amplio espectro. Preferentemente se emplearán aquellos tipos que presenten un peso molecular promedio desde 10.000 hasta 500.000 o bien desde 800.000 hasta 1.200.000 Daltons y/o una viscosidad según Brookfield (al 1% en peso en ácido glicólico) por debajo de 5.000 mPas, un grado de desacetilado en el intervalo desde un 80 hasta un 88% y un contenido en cenizas menor que el 0,3% en peso. Con objeto de mejorar la solubilidad en agua, los quitosanos son empleados, por regla general, en forma de sus sales, preferentemente a modo de glicolatos.

Fase oleaginosa

La matriz puede dispersarse, opcionalmente, en una fase oleaginosa como paso previo a la formación de la membrana. Como aceites entran en consideración, para esta finalidad, por ejemplo, alcoholes de Guerbet a base de alcoholes grasos con 6 hasta 18, preferentemente 8 hasta 10 átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos lineales con 6 a 22 átomos de carbono con alcoholes grasos lineales con 6 a 22 átomos de carbono, ésteres de ácidos carboxílicos ramificados con 6 a 13 átomos de carbono con alcoholes grasos lineales con 6 a 22 átomos de carbono, tales como, por ejemplo el miristato de miristilo, el palmitato de miristilo, el estearato de miristilo, el isoestearato de miristilo, el oleato de miristilo, el behenato de miristilo, el erucato de miristilo, el miristato de cetilo, el palmitato de cetilo, el estearato de cetilo, el isoestearato de cetilo, el oleato de cetilo, el behenato de cetilo, el erucato de cetilo, el miristato de estearilo, el palmitato de estearilo, el estearato de estearilo, el isoestearato de estearilo, el oleato de estearilo, el behenato de estearilo, el erucato de estearilo, el miristato de isoestearilo, el palmitato de isoestearilo, el estearato de isoestearilo, el isoestearato de isoestearilo, el oleato de isoestearilo, el behenato de isoestearilo, el oleato de isoestearilo, el miristato de oleilo, el palmitato de oleilo, el estearato de oleilo, el oleato de oleilo, el behenato de oleilo, el erucato de oleilo, el miristato de behenilo, el palmitato de behenilo, el estearato de behenilo, el isoestearato de behenilo, el oleato de behenilo, el behenato de behenilo, el erucato de behenilo, el miristato de erucilo, el palmitato de erucilo, el estearato de erucilo, el isoestearato de erucilo, el oleato de erucilo, el behenato de erucilo y el erucato de erucilo. Además, son adecuados ésteres de ácidos grasos lineales con 6 a 22 átomos de carbono con alcoholes ramificados, especialmente 2-etilhexanol, ésteres de ácidos hidroxicarboxílicos con alcoholes grasos, lineales o ramificados, con 6 a 22 átomos de carbono, especialmente malato de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polivalentes (tales como, por ejemplo, propilenglicol, dimerdol o trimetriol) y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos a base de ácidos grasos con 6 a 10 átomos de carbono, mezclas líquidas de mono-/di-/triglicéridos a base de ácidos grasos con 6 hasta 18 átomos de carbono, ésteres de alcoholes grasos con 6 hasta 22 átomos de carbono y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, especialmente ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos con 2 hasta 12 átomos de carbono con alcoholes lineales o ramificados, con 1 hasta 22 átomos de carbono, o polioles con 2 hasta 10 átomos de carbono y 2 hasta 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos con 6 hasta 22 átomos de carbono, lineales y ramificados, carbonatos de Guerbet, ésteres del ácido benzoico con alcoholes, lineales y/o ramificados, con 6 hasta 22 átomos de carbono (por ejemplo Finsolv® TN), dialquiléteres lineales o ramificados, simétricos o asimétricos, con 6 hasta 22 átomos de carbono por grupo alquilo, productos de apertura del anillo de ésteres epoxidados de ácidos grasos con polioles, aceites de silicona y/o hidrocarburos alifáticos o bien nafténicos tales como, por ejemplo, escualano, escualeno o dialquilociclohexanos.

Polímeros aniónicos

Los polímeros aniónicos tienen la tarea de formar membranas con los quitosanos. Para esta finalidad son adecuadas, preferentemente, las sales del ácido algínico. El ácido algínico está constituido por una mezcla de polisacáridos que contienen grupos carboxilo con el componente monómero idealizado siguiente:



El peso molecular medio del ácido algínico o bien de los alginatos se encuentra en el intervalo desde 150.000 hasta 250.000. En este caso deben entenderse por sales del ácido algínico tanto sus productos de neutralización completa como también sus productos de neutralización parcial, especialmente las sales alcalinas y entre éstas preferentemente el alginato de sodio ("algina") así como las sales de amonio y de metales alcalinotérreos. Son especialmente preferentes los alginatos mixtos, como, por ejemplo, los alginatos de sodio/magnesio o los alginatos de sodio/calcio. En una forma alternativa de realización de la invención entran en consideración para esta finalidad sin embargo incluso derivados aniónicos del quitosano, como, por ejemplo, los productos de carboxilación y, ante todo, los productos de succinilación. Alternativamente también entran en consideración los poli(met)acrilatos con pesos moleculares medios en el intervalo desde 5.000 hasta 50.000 Dalton así como las distintas carboximetilcelulosas. En lugar de los polímeros aniónicos pueden emplearse, también, tensioactivas aniónicas o sales inorgánicas de bajo peso molecular, para la formación de la membrana de revestimiento, tales como, por ejemplo, pirofosfatos.

ES 2 282 340 T3

Emulsionantes

Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, tensioactivos no iónicos pertenecientes al menos a uno de los grupos siguientes:

- productos de adición de 2 hasta 30 moles de óxido de etileno y/o 0 hasta 5 moles de óxido de propileno sobre alcoholes grasos lineales con 8 hasta 22 átomos de carbono, sobre ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono, sobre alquilfenoles con 8 hasta 15 átomos de carbono en el grupo alquilo así como alquilaminas con 8 a 22 átomos de carbono en el resto alquilo;
- alquil- y/o alqueniloligoglicósidos con 8 a 22 átomos de carbono en el resto alqu(en)ilo y sus análogos etoxilados;
- productos de adición de 1 hasta 15 moles de óxido de etileno sobre aceite de ricino y/o aceite de ricino endurecido;
- productos de adición de 15 hasta 60 moles de óxido de etileno sobre aceite de ricino y/o aceite de ricino endurecido;
- ésteres parciales de glicerina y/o de sorbitán con ácidos grasos insaturados, lineales o saturados, ramificados, con 12 a 22 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos con 3 a 18 átomos de carbono así como sus aductos con 1 a 30 moles de óxido de etileno;
- ésteres parciales de poliglicerina (grado medio de autocondensación 2 a 8), polietilenglicol (peso molecular medio 400 hasta 5.000), trimetilolpropano, pentaeritrita, alcoholes sacáricos (por ejemplo sorbita), alquilglucósidos (por ejemplo metilglucósido, butilglucósido, laurilglucósido) así como poliglucósidos (por ejemplo celulosa) con ácidos grasos saturados y/o insaturados, lineales o ramificados, con 12 a 22 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos con 3 a 18 átomos de carbono así como sus aductos con 1 a 30 moles de óxido de etileno;
- ésteres mixtos de pentaeritrita, de ácidos grasos, de ácido cítrico y de alcoholes grasos y/o ésteres mixtos de ácidos grasos con 6 hasta 22 átomos de carbono, metilglucosa y polioles, preferentemente glicerina y poliglicerina,
- fosfatos de mono-, di- y de trialquilo tales como mono-, di- y/o tri-PEG-fosfatos de alquilo y sus sales;
- alcoholes de lanolina;
- copolímeros de polisiloxano-polialquil-poliéter o bien derivados correspondientes;
- copolímeros bloque, por ejemplo dipolihidroxiestearato de polietilenglicol-30;
- emulsionantes polímeros, por ejemplo tipos de Pemulen (TR-1, TR-2) de Goodrich;
- polialquilenglicoles, así como
- carbonato de glicerina.
- *Productos de adición de óxido de etileno*

Los productos de adición de óxido de etileno y/o de óxido de propileno sobre alcoholes grasos, sobre ácidos grasos, sobre alquilfenoles o sobre aceite de ricino son productos conocidos, obtenibles en el comercio. Se trata en este caso de mezclas de homólogos, cuyo grado medio de alcoxilación corresponde a la proporción entre las cantidades de productos de óxido de etileno y/o de óxido de propileno y sustrato, con los cuales se lleva a cabo la reacción de adición. Los monoésteres y diésteres de ácidos grasos con 12/18 átomos de carbono de los productos de adición de óxido de etileno sobre glicerina son conocidos como agentes de reengrasado para preparaciones cosméticas.

- *Alquil- y/o alqueniloligoglicósidos*

Se conocen por el estado de la técnica los alquil- y/o alqueniloligoglicósidos, su obtención y su empleo. Su obtención se verifica, especialmente, por reacción de glucosa o de oligosacáridos con alcoholes primarios con 8 hasta 18 átomos de carbono. En lo que se refiere al resto glucósido se cumple que son adecuados tanto los monoglicósidos, en los que un resto sacárico, cíclico, está enlazado, de forma glicosídica, sobre el alcohol grado, como también los glicósidos oligómeros con un grado de oligomerización de, preferentemente, hasta 8 aproximadamente. El grado de oligomerización es, en este caso, un valor medio estadístico, que está basado en una distribución usual de los homólogos para tales productos industriales.

- *Glicéridos parciales*

Ejemplos típicos de glicéridos parciales adecuados son el monoglicérido del ácido hidroxiesteárico, el diglicérido del ácido hidroxiesteárico, el monoglicérido del ácido isoesteárico, el diglicérido del ácido isoesteárico, el monoglicérido del ácido oleico, el diglicérido del ácido oleico, el monoglicérido del ácido ricinoleico, el diglicérido del ácido ricinoleico, el monoglicérido del ácido linoleico, el diglicérido del ácido linoleico, el monoglicérido del ácido linolénico, el diglicérido del ácido linolénico, el monoglicérido del ácido erúcico, el diglicérido del ácido erúcico, el monoglicérido de ácido tartárico, el diglicérido del ácido tartárico, el monoglicérido del ácido cítrico, el diglicérido del ácido cítrico, el monoglicérido del ácido málico, el diglicérido de ácido málico así como sus mezclas industriales, que pueden contener todavía pequeñas cantidades, subordinadas, procedentes del procedimiento de obtención, de triglicérido. Igualmente son adecuados los productos de adición de 1 hasta 30, preferentemente de 5 hasta 10 moles de óxido de etileno sobre los glicéridos parciales citados.

- *Ésteres de sorbitán*

Como ésteres de sorbitán entran en consideración el monoisoestearato de sorbitán, el sesquisoestearato de sorbitán, el diisoestearato de sorbitán, el triisoestearato de sorbitán, el monooleato de sorbitán, el sesquioleato de sorbitán, el dioleato de sorbitán, el trioleato de sorbitán, el monoerucato de sorbitán, el sesquierucato de sorbitán, el dierucato de sorbitán, el trierucato de sorbitán, el monoricinoleato de sorbitán, el sesquirricinoleato de sorbitán, el dirricinoleato de sorbitán, el trirricinoleato de sorbitán, el monohidroxiestearato de sorbitán, el sesquihidroxiestearato de sorbitán, el dihidroxiestearato de sorbitán, el trihidroxiestearato de sorbitán, el monotartrato de sorbitán, el sesquitartrato de sorbitán, el ditartrato de sorbitán, el tritartrato de sorbitán, el monocitrato de sorbitán, el sesquicitrato de sorbitán, el dicitrato de sorbitán, el tricitrato de sorbitán, el monomaleato de sorbitán, el sesquimaleato de sorbitán, el dimaleato de sorbitán, el trimaleato de sorbitán, así como sus mezclas industriales. Igualmente son adecuados productos de adición de 1 hasta 30, preferentemente 5 hasta 10 moles de óxido de etileno sobre los ésteres de sorbitán citados.

- *Ésteres de poliglicerina*

Ejemplos típicos de ésteres de poliglicerina adecuados son 2-dipoli-hidroxi-estearato de poliglicerilo (Dehymuls® PGPH), 3-diisoestearato de poliglicerina (Lameform® TGI), 4-isoestearato de poliglicerilo (Isolan® GI 34), 3-oleato de poliglicerilo, 3-diisoestearato de diisoestearoilo poliglicerilo (Isolan® PDI), diestearato de poliglicerilo-3 metilglucosa (Tego Care® 450), 3-cera de abejas de poliglicerilo (Cera Bellina®), 4-caprato de poliglicerilo (Polyglycerol Caprate T2010/90), 3-cetiléter de poliglicerilo (Chimexane® NL), 3-diestearato de poliglicerilo (Cremophor® GS 32) y polirricinoleato de poliglicerilo (Admul® WOL 1403), dimerato isoestearato de poliglicerilo así como sus mezclas. Ejemplos de otros ésteres de poliol adecuados son los mono-, di- y triésteres de trimetilolpropano o de pentaeritrita con ácido láurico, ácidos grasos de coco, ácidos grasos de sebo, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido behénico y similares, que se han hecho reaccionar, en caso dado, con 1 hasta 30 moles de óxido de etileno.

- *Emulsionantes aniónicos*

Los emulsionantes aniónicos típicos son los ácidos grasos alifáticos con 12 hasta 22 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el ácido palmítico, el ácido esteárico o el ácido behénico, así como ácidos dicarboxílicos con 12 hasta 22 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el ácido azelaico o el ácido sebáico.

- *Emulsionantes anfóteros y catiónicos*

Además, pueden emplearse como emulsionantes tensioactivos zwitteriónicos. Como tensioactivos zwitteriónicos se designan aquellos compuestos tensioactivos que portan en la molécula al menos un grupo de amonio cuaternario y al menos un grupo carboxilato o un grupo sulfonato. Los tensioactivos zwitteriónicos adecuados son las denominadas betainas tales como los glicinatos de N-alkil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el glicinato de cocoalquildimetilamonio, los glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el glicinato de cocoacilaminopropildimetilamonio, y las 2-alkil-3-carboximetil-3-hidroxietil-imidazolininas con, respectivamente, 8 hasta 18 átomos de carbono en los grupos alquilo o acilo así como el glicinato de cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetilo. Es especialmente preferente el derivado de amida de ácido graso conocido bajo la designación CTFA *Cocamidopropyl Betaine*. Igualmente son emulsionantes adecuados los tensioactivos anfólicos. Se entenderán por tensioactivos anfólicos aquellos compuestos tensioactivos que contienen, además de un grupo alquilo o acilo con 8/18 átomos de carbono en la molécula, al menos un grupo amino libre y al menos un grupo -COOH- o -SO₃H y que son capaces de formar sales internas. Ejemplos de tensioactivos anfólicos adecuados son N-alkilglicinas, ácidos N-alkilpropiónicos, ácidos N-alkilaminobutíricos, ácidos N-alkilimino-dipropiónicos, N-hidroxietil-N-alkilamidopropilglicina, N-alkilaurinas, N-alkilsarcosinas, ácidos 2-alkilaminopropiónicos y ácidos alkilaminoacéticos con, respectivamente, aproximadamente 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los tensioactivos anfólicos especialmente preferentes son el N-cocoalquilaminopropionato, el cocoacilaminoetilaminopropionato y la acilsarcosina con 12/18 átomos de carbono. Finalmente entran en consideración, también, a modo de emulsionantes tensioactivos catiónicos, siendo especialmente preferentes aquellos del tipo de los ésterquats, preferentemente sales de ésteres de trietanolamina de ácidos digrasos metilcuaternizadas.

Procedimientos de obtención de las microcápsulas

Para la obtención de las microcápsulas se prepara, usualmente, una solución acuosa del 1 hasta el 10, preferentemente del 2 hasta el 5% en peso del formador de gel, preferentemente del agar-agar y esta se calienta a reflujo. A la temperatura de ebullición, preferentemente a 80 hasta 100°C, se añade una segunda solución acuosa, que contiene el quitosano en cantidades desde un 0,1 hasta un 2, preferentemente desde un 0,25 hasta un 0,5% en peso y los productos activos en cantidades desde un 0,1 hasta un 25 y, especialmente, desde un 0,25 hasta un 10% en peso; esta mezcla se denomina matriz. La carga de las microcápsulas con productos activos puede ascender, por lo tanto, igualmente, a un 0,1 hasta un 25% en peso referido al peso de la cápsula. En caso deseado pueden añadirse también en este momento, para ajustar la viscosidad, componentes insolubles en agua, por ejemplo pigmentos inorgánicos, añadiéndose estos, por regla general, en forma de dispersiones acuosas o acuoso/alcohólicas. Para la formación de la emulsión o bien de la dispersión de los productos activos puede ser conveniente, además, añadir a la matriz emulsionantes y/o de solubilizantes. Tras la fabricación de la matriz a partir de los formadores de gel, del quitosano y de los productos activos, puede dispersarse la matriz, de una manera muy fina, en una fase oleaginosa bajo fuerte cizalla, para la fabricación de partículas tan pequeñas como sea posible durante el encapsulado subsiguiente. En este caso, se ha revelado como especialmente ventajoso el calentamiento de la matriz a temperaturas comprendidas en el intervalo desde 40 hasta 60°C mientras que la fase oleaginosa se enfría a 10 hasta 20°C. En la última etapa, que es otra vez obligatoria, ahora, se lleva a cabo, entonces, el encapsulado propiamente dicho, es decir la formación de la membrana para el revestimiento mediante la puesta en contacto del quitosano en la matriz con los polímeros aniónicos. Para ello es recomendable tratar la matriz, dispersada, en caso dado, en la fase oleaginosa, a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 40 hasta 100, preferentemente entre 50 hasta 60°C, con una solución acuosa, aproximadamente del 1 al 50 y, preferentemente, del 10 al 15% en peso del polímero aniónico y eliminar en este caso -si es necesario- al mismo tiempo la fase oleaginosa. Las preparaciones acuosas, resultantes en este caso, presentan, por regla general, un contenido en microcápsulas en el intervalo desde 1 hasta 10% en peso. En algunos casos puede ser ventajoso que la solución de los polímeros contenga otros componentes, por ejemplo emulsionantes o agentes para la conservación. Tras la filtración se obtienen microcápsulas, que presentan, en promedio, un diámetro en el intervalo de 1 mm, preferentemente. Es recomendable tamizar las cápsulas para asegurar una distribución del tamaño que sea lo más homogénea posible. Las microcápsulas, obtenidas de este modo, pueden presentar en el ámbito de las condiciones de fabricación, una forma arbitraria, sin embargo, son preferentemente de forma aproximadamente esférica. Alternativamente, puede emplearse el aminopolímero también para la obtención de la matriz y llevarse a cabo la encapsulación con los quitosanos.

En un procedimiento alternativo para la obtención de las microcápsulas, según la invención, se preparará, en primer lugar, una emulsión de aceite-en-agua (O/W), que contiene una cantidad activa de emulsionante, además del cuerpo oleaginoso, del agua y de los productos activos. Para la obtención de la matriz se combina esta preparación, bajo viva agitación, con una cantidad correspondiente de una solución acuosa del aminopolímero. La formación de la membrana se lleva a cabo mediante la adición de la solución de quitosano. El conjunto del proceso tiene lugar, preferentemente, en el intervalo ligeramente ácido a pH = 3 hasta 4. En caso necesario se verifica el ajuste del pH por adición de ácidos minerales. Tras la formación de la membrana se aumenta el valor del pH a 5 hasta 6, por ejemplo mediante la adición de trietanolamina o de otra base. En este caso se produce un aumento de la viscosidad, que puede favorecerse mediante la adición de otros agentes espesantes adecuados, tales como, por ejemplo, polisacáridos, especialmente goma xantano, guar-guar, agar-agar, alginatos y tilosas, carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, monoésteres y diésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, de elevado peso molecular, poliacrilatos, poliacrilamidas y similares. A continuación se separan las microcápsulas de la fase acuosa, por ejemplo, mediante decantación, filtración o centrifugación.

45 *Tensioactivos anfóteros o bien zwitteriónicos*

Tal como se ha explicado al principio, se ha encontrado, sorprendentemente, que los tensioactivos no iónicos, que forman los componentes (b1) y (b2), no solamente mejoran substancialmente la estabilidad de las microcápsulas en la preparación acuosa, sino que permiten incluso el empleo concomitante, parcial, de los tensioactivos anfóteros y zwitteriónicos, que son más bien indeseables debido a su efecto desestabilizante. Éstos pueden soportarse en la formulación - con bajas pérdidas de estabilización - en una cantidad correspondiente hasta la mitad aproximadamente, preferentemente hasta un 40% de la cantidad de los tensioactivos no iónicos (b1+b2); por encima de este valor disminuye en gran medida nuevamente la estabilidad de las cápsulas.

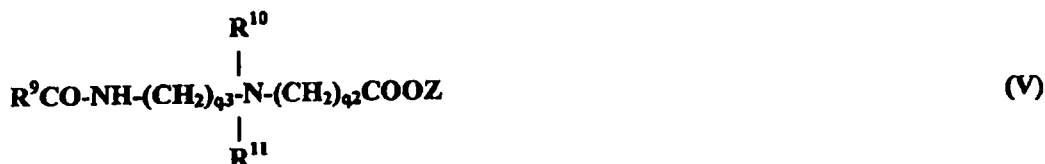
Ejemplos de tensioactivos anfóteros o bien zwitteriónicos adecuados (componente e) son las alquilbetaínas, las alquilamidobetaínas, los aminopropionatos, los aminoglicinatos, las betaínas de imidazolium y las sulfobetaínas. Ejemplos de alquilbetaínas adecuadas están representados por los productos de carboxialquilación de aminas secundarias y, en especial, terciarias, que corresponden a la fórmula general (IV)



ES 2 282 340 T3

en la que R^6 significa restos alquilo y/o alquénilo con 6 a 22 átomos de carbono, R^7 significa hidrógeno o restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R^8 significa restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, q_1 significa números desde 1 hasta 6, y Z significa un metal alcalino o alcalinotérreo o amonio. Ejemplos típicos son los productos de carboximetilación de la hexilmetilamina, de la hexildimetilamina, de la octildimetilamina, de la decildimetilamina, de la dodecilmtilamina, de la dodecildimetilamina, de la dodeciletilmtilamina, de las cocoalquildimetilamina con 12/14 átomos de carbono, de la miristildimetilamina, de la cetildimetilamina, de la estearildimetilamina, de la esteariletildimetilamina, de la oleildimetilamina, de las seboalquildimetilaminas con 16/18 átomos de carbono, así como de sus mezclas industriales.

Además, entran en consideración también los productos de carboxialquilación de amidoaminas, que corresponden a la fórmula general (V)



en la que R^9CO significa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono y 0 o 1 a 3 dobles enlaces, R^{10} significa hidrógeno o restos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, R^{11} significa restos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, q_2 significa números desde 1 hasta 6, q_3 significa números desde 1 hasta 3 y Z significa nuevamente un metal alcalino y/o alcalinotérreo o amonio. Ejemplos típicos son los productos de reacción de ácidos grasos con 6 a 22 átomos de carbono, en concreto, de ácido caprónico, de ácido caprílico, de ácido caprílico, de ácido láurico, de ácido mirístico, de ácido palmítico, de ácido palmoleico, de ácido esteárico, de ácido isoesteárico, de ácido oleico, de ácido elaidínico, de ácido petroselínico, de ácido linoleico, de ácido linolénico, de ácido eleosteárico, de ácido araquínico, de ácido gadoleico, de ácido behénico y de ácido erúico, así como de sus mezclas industriales, con la N,N-dimetilaminoetilamina, con la N,N-dimetilaminopropilamina, con la N,N-dietilaminoetilamina y con la N,N-dietilaminopropilamina, que se condensan con cloroacetato de sodio. Es preferente el empleo de un producto de condensación de N,N-dimetilaminopropilamida de ácidos grasos de coco con 8/18 átomos de carbono con cloroacetato de sodio.

Además, también entran en consideración como betaínas de imidazolium. También en el caso de estas sustancias se trata de productos conocidos, que se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante condensación ciclante de 1 o 2 moles de ácido graso con aminas polivalentes, tal como, por ejemplo, la aminoetiletanolamina (AEEA) o la dietilentriamina. Los correspondientes productos de carboxialquilación representan mezclas de diferentes betaínas de cadena abierta. Ejemplos típicos son los productos de condensación de los ácidos grasos citados anteriormente con AEEA, preferentemente las imidazolininas a base de ácido láurico o también de ácidos grasos de coco con 12/14 átomos de carbono, que se betainizan a continuación con cloroacetato de sodio.

Preparaciones de tensioactivos

En una forma preferente de realización de la presente invención se emplearán aquellas preparaciones de tensioactivos, que contengan

- (a) desde un 1 hasta un 40, preferentemente desde un 5 hasta un 30 y especialmente desde un 10 hasta un 20% en peso de tensioactivos aniónicos,
- (b1) desde un 1 hasta un 15, preferentemente desde un 2 hasta un 10 y especialmente desde un 4 hasta un 8% en peso de alquil- y/o de alquéniloligoglicósidos y/o
- (b2) desde un 1 hasta un 15, preferentemente desde un 2 hasta un 10 y especialmente desde un 4 hasta un 8% en peso óxidos de aminas,
- (c) desde un 0,1 hasta un 5, preferentemente desde un 0,5 hasta un 2 y especialmente desde un 1 hasta un 1,5% en peso de agentes espesantes,
- (d) desde un 0,1 hasta un 5, preferentemente desde un 0,5 hasta un 2 y especialmente desde un 1 hasta un 1,5% en peso de productos activos encapsulados así como, en caso dado
- (e) desde 0 hasta un 7, preferentemente desde un 1 hasta un 5 y especialmente desde un 2 hasta un 4% en peso de tensioactivos anfóteros y/o zwitteriónicos

con la condición de que las indicaciones cuantitativas se complementen con agua y, en caso dado, con otros productos auxiliares y aditivos para dar el 100% en peso.

Aplicación industrial

Las preparaciones, a ser empleadas según la invención, tienen un rendimiento detergente excelente con una compatibilidad óptima para con la piel. En el caso más sencillo se emplearán los agentes directamente para la aplicación deseada, en otro caso se diluirán con agua hasta la concentración de aplicación deseada o sirven como mixtura para la preparación de los productos finales.

Ejemplos

Se almacenaron durante un período de tiempo de 6 semanas las preparaciones de tensioactivos siguientes, a 25°C. Las microcápsulas contenidas, del tipo Primaspheres® (Cognis) estaban cargadas con un 10% en peso de colorante azul oscuro. La estabilidad de las microcápsulas en el medio circundante tensioactivo se siguió ópticamente mediante la liberación del colorante a partir de las cápsulas en la fase circundante. Los resultados se han reunido en la tabla 1. Los ejemplos 1 a 3 corresponden a la invención. El ejemplo V1 sirve con fines comparativos.

TABLA 1

Liberación de colorantes a partir de microcápsulas en función del tiempo (datos cuantitativos con % en peso)				
Composición	1	2	3	V1
Sodium Laurethsulfate	20,0	20,0	20,0	20,0
Coco Glucosides	10,0	-	6,0	-
Benzyldimethylaminoxid	-	10,0	-	-
Cocamidopropylbetain	-	-	4,0	10,0
Carbopol	0,5	0,5	0,5	0,5
Microcápsulas	1,0	1,0	1,0	1,0
Agua	hasta 100			
<i>Coloración de la fase acuosa</i>				
- al cabo de 1 semana	incolora	incolora	incolora	incolora
- al cabo de 2 semanas	incolora	incolora	incolora	incolora
- al cabo de 3 semanas	incolora	incolora	incolora	incolora

Liberación de colorantes a partir de microcápsulas en función del tiempo (datos cuantitativos con % en peso)

Composición	1	2	3	V1
- al cabo de 4 semanas	incolora	incolora	incolora	ligeramente azul
- al cabo de 5 semanas	incolora	incolora	ligeramente azul	azul
- al cabo de 6 semanas w	incolora	incolora	ligeramente azul	azul

Se observa que el intercambio de los tensioactivos anfóteros por los tensioactivos no iónicos, especiales, conduce a una estabilización de las microcápsulas frente a las apariciones de disolución. Incluso un intercambio parcial conduce ya a una clara mejoría con relación a la formulación comparativa.

REIVINDICACIONES

1. Empleo de preparaciones tensioactivas acuosas con una viscosidad más elevada, que contienen

- (a) tensioactivos aniónicos,
- (b1) alquil- y/o alqueniloligoglicósidos y/o
- (b2) óxidos de amina,
- (c) agentes espesantes,
- (d) productos activos encapsulados así como, en caso dado,
- (e) hasta la mitad de la cantidad en peso de los tensioactivos no iónicos (componentes b1 y b2) de tensioactivos anfóteros y zwitteriónicos

para la obtención de champúes para el cabello.

2. Empleo según la reivindicación, **caracterizado** porque se emplean tensioactivos aniónicos, que se eligen del grupo formado por los jabones, por los alquilbencenosulfonatos, por los alcanosulfonatos, por los olefinasulfonatos, por los alquilétersulfonatos de alquilo, por los étersulfonatos de glicerol, por los alfa-metilétersulfonatos, por los ácidos sulfograsos, por los alquilsulfatos, por los alquilétersulfatos, por los étersulfatos de glicerina, por los étersulfatos de ácidos grasos, por los hidroxiéteres mixtos, por los monoglicérido-(éter)sulfatos, por los (éter)sulfaten de amidas de los ácidos grasos, por los monoalquilsulfosuccinatos y por los dialquilsulfosuccinatos, por los monoalquilsulfosuccinatos y por los dialquilsulfosuccinatos por los sulfotriglicéridos, por los jabones de amida, por los ácidos etercarboxílicos y sus sales, por los isetionatos de los ácidos grasos, por los sarcosinatos de los ácidos grasos, por los tauridos de los ácidos grasos, por los N-acilaminoácidos, por los alquiloligoglucosidosulfatos, por los condensados de proteína con ácidos grasos y por los alquil (éter)fosfatos.

3. Empleo según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se emplean como tensioactivos aniónicos alcanosulfonatos, alquilsulfatos, alquilétersulfatos y/o acilglutamatos.

4. Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se emplean, a modo de tensioactivos aniónicos, los alquilétersulfatos de la fórmula (I),



en la que R^1 significa un resto alquilo o alquenilo, lineal o ramificado, con 6 hasta 22 átomos de carbono, n significa números desde 1 hasta 10 y X significa álcali, alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio o glucamonio.

5. Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se emplean los alquil- y alqueniloligoglicósidos de la fórmula (II),



en la que R^2 significa un resto alquilo y/o alquenilo con 4 hasta 22 átomos de carbono, G significa un resto sacárico con 5 o 6 átomos de carbono y p significa números desde 1 hasta 10.

6. Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se emplean los óxidos de amina de la fórmula (III),



en la que R^3 significa un resto alquilo o alquenilo, lineal o ramificado, con 6 hasta 22, preferentemente con 12 hasta 18 átomos de carbono o un resto bencilo y R^4 y R^5 significan, independientemente entre sí, R^3 o restos alquilo lineales o ramificados con 1 hasta 4 átomos de carbono.

7. Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se emplean agentes espesantes, que se eligen del grupo formado por los ácidos silícicos hidrófilos, por los polisacáridos, por la carboximetilcelulosa, por la hidroxietilcelulosa y por la hidroxipropilcelulosa, por los monoésteres y los diésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, de elevado peso molecular, por los poliacrilatos, por las poliacrilamidas, por los polivinilalcoholes, por las polivinilpirrolidonas así como por las bentonitas.

8. Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque se emplean productos activos microencapsulados, que se eligen del grupo formado por los tensioactivos catiónicos, por los productos activos biógenos, por los colorantes, por los pigmentos colorantes, por las esencias perfumantes, por los aromas y por sus mezclas.

9. Empleo según la reivindicación 8, **caracterizado** porque se emplean productos activos biógenos, que se eligen del grupo formado por el escualeno, por el quitosano, por el mentol, por el retinol (la vitamina A), por la cafeína, por las proteínas vegetales y por sus productos de hidrólisis, por las carotinas y por el aceite de jojoba así como por sus mezclas.

10. Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque se emplean microcápsulas con diámetros medios comprendidos en el intervalo desde 0,0001 hasta 5 mm, constituidas por una membrana de recubrimiento y por una matriz, que contiene los productos activos, que pueden obtenerse porque

(a1) se prepara una matriz a partir de los formadores de gel, de los quitosanos y de los productos activos,

(a2) en caso dado, se dispersa la matriz en una fase oleaginoso,

(a3) se trata la matriz, dispersada, con soluciones acuosas de polímeros aniónicos y, en caso dado, se elimina aquí la fase oleaginoso;

o

(b1) se prepara una matriz a partir de los formadores de gel, de los polímeros aniónicos y de los productos activos,

(b2) en caso dado, se dispersa la matriz en una fase oleaginoso,

(b3) se trata la matriz, dispersada, con soluciones acuosas de quitosanos y, en caso dado, se elimina aquí la fase oleaginoso;

o

(c1) se elaboran preparaciones acuosas del producto activo con cuerpos oleaginosos en presencia de emulsionantes para dar emulsiones aceite-en-agua (O/W),

(c2) se tratan las emulsiones, obtenidas de este modo, con soluciones acuosas de los polímeros aniónicos,

(c3) la matriz, obtenida de este modo, se pone en contacto con soluciones acuosas de los quitosanos y

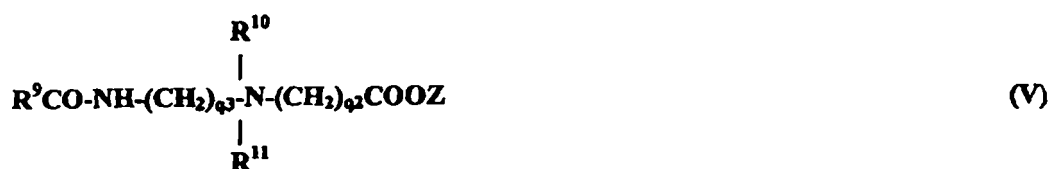
(c4) los productos encapsulados, obtenidos de este modo, se separan de la fase acuosa.

11. Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque se emplean, a modo de otro componente (e), alquilbetainas de la fórmula (IV),



en la que R⁶ significa restos alquilo y/o alquenilo con 6 a 22 átomos de carbono, R⁷ significa hidrógeno o restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R⁸ significa restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, q1 significa números desde 1 hasta 6, y Z significa un metal alcalino o alcalinotérreo o amonio.

12. Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque se emplean, a modo de otro componente (e), alquilamidobetainas de la fórmula (V),



ES 2 282 340 T3

en la que R^9CO significa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono y 0 o 1 a 3 dobles enlaces, R^{10} significa hidrógeno o restos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, R^{11} significa restos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, q_2 significa números desde 1 hasta 6, q_3 significa números desde 1 hasta 3 y Z significa nuevamente un metal alcalino y/o alcalinotérreo o amonio.

5 13. Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque se emplean

(a) desde un 1 hasta un 40% en peso de tensioactivos aniónicos,

10 (b1) desde un 1 hasta un 15% en peso de alquil- y/o de alqueniloligoglicósidos y/o

(b2) desde un 1 hasta un 15% en peso de óxidos de aminas,

15 (c) desde un 0,1 hasta un 5% en peso de agentes espesantes,

(d) desde un 0,1 hasta un 5% en peso de productos activos encapsulados así como, en caso dado

(e) desde 0 hasta un 7% en peso de tensioactivos anfóteros y/o zwitteriónicos

20 con la condición de que las indicaciones cuantitativas se complementen con agua y, en caso dado, con otros productos auxiliares y aditivos para dar el 100% en peso.

25

30

35

40

45

50

55

60

65