

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2008 (24.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/155074 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 8/31 (2006.01) A61Q 17/00 (2006.01)
A61K 31/01 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)
A61Q 5/00 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: COGNIS IP MANAGE-
MENT GMBH; Postfach 13 01 64, 40551 Düsseldorf
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/004802

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juni 2008 (14.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
EP07011967 19. Juni 2007 (19.06.2007) EP
10 2007 046575.2
27. September 2007 (27.09.2007) DE
10 2008 017 032.1 3. April 2008 (03.04.2008) DE
10 2008 017 034.8 3. April 2008 (03.04.2008) DE
10 2008 022 433.2 7. Mai 2008 (07.05.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): COGNIS IP MANAGEMENT GMBH [DE/DE];
Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HLOUCHA, Matthias
[DE/DE]; Metzger Strasse 3, 50677 Köln (DE). KÜSTERS,
Esther [DE/DE]; Künnestrasse 3, 40625 Düsseldorf (DE).
MENZER, Jasmin [DE/DE]; Friedrich-Krupp-Str. 5,
40764 Langenfeld (DE). EISFELD, Wolf [DE/DE];
Virneburgstrasse 64, 40764 Langenfeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: METHOD FOR PREPARING FINELY DIVIDED EMULSIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FEINTEILIGER EMULSIONEN

(57) Abstract: Finely divided emulsions, preferably for use in cosmetic preparations can be produced by first producing a microemulsion which contains at least 10 - 20% by weight of an alkyl(oligo)glycoside of general formula $R^1O-[G]_p$ wherein R^1 represents an alkyl group and/or alkenyl group with 4 to 22 carbon atoms, G represents a sugar with 5 or 6 carbon atoms and p is a number from 1 to 10 and 4 - 10% of an ester of glycerol with a fatty acid having a chain length of C12-C22 and 5 - 30% by weight of an oil body and the remainder to 100% by weight being constituted of water and optionally other ingredients, and then diluting said microemulsion with water amounting to 5 to 20 times the volume of the microemulsion at temperatures of 15 to 35°C.

(57) Zusammenfassung: Feinteilige Emulsionen, vorzugsweise zur Verwendung in kosmetischen Zubereitungen können hergestellt werden, indem man in einem ersten Schritt eine Mikroemulsion herstellt, enthaltend mindestens 10 - 20 Gew.-% eines Alkyl(oligo)glycosids der allgemeinen Formel $R^1O-[G]_p$, in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht und 4 - 10 Gew.-% eines Ester von Glycerin mit einer Fettsäure der Kettenlänge C12-C22 und 5 - 30 Gew.-% eines Ölkörpers und den Rest auf 100 Gew.-% Wasser und ggf. weitere Inhaltsstoffe, und anschließend in einem zweiten Schritt diese Mikroemulsion mit dem 5 bis 20 fachen Volumen der Mikroemulsion bei Temperaturen von 15 bis 35°C mit Wasser verdünnt.

WO 2008/155074 A2

Verfahren zur Herstellung von feinteiliger Emulsionen

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der kosmetischen Mittel, die in Form feinteiliger Emulsionen vorliegen und betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung solcher Emulsionen.

Es ist bekannt, dass Öl-in-Wasser-Emulsionen, die mit nichtionischen Emulgatoren hergestellt sind, beim Erwärmen häufig eine Phaseninversion erleiden, d. h., dass bei höheren Temperaturen die äußere, wässrige Phase zur inneren Phase werden kann. Dieser Vorgang ist in der Regel reversibel, so dass sich beim Abkühlen wieder der ursprüngliche Emulsionstyp zurückbildet. Emulsionen, die oberhalb der Phaseninversionstemperatur hergestellt wurden, weisen im Allgemeinen eine niedrige Viskosität und hohe Lagerstabilität auf. Aus der WO 97/06870 A1 sind zuckertensid-haltige Emulsionen dieses Typs bekannt. Die Herstellung solcher Emulsionen ist in der Praxis aber umständlich und teuer, da zunächst eine Emulsion erwärmt und danach abgekühlt werden muss. Weiterhin besteht der Wunsch beim Verbraucher feinteilige Emulsionen direkt zu erzeugen, also vor oder während einer Anwendung. Damit kann auf Zusatzstoffe verzichtet werden, die üblicherweise zu Erhöhung der Lagerstabilität von feinteiligen Emulsionen eingesetzt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, wässrige feinteilige Emulsionen bereit zu stellen, die einfacher herzustellen sind.

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft die Herstellung von wässrigen Emulsionen mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 1 μm indem man zunächst in einem ersten Schritt eine Mikroemulsion herstellt, enthaltend mindestens 10 – 20 Gew.-% eines Alkyl(oligo)glycosids der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{G}]_p$ in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht und 4 – 10 Gew.-% eines Ester von Glycerin mit einer Fettsäure der Kettenlänge C12-C22 und 5 – 30 Gew.-% eines Ölkörpers und den Rest auf 100 Gew.-% Wasser und ggf. weitere Inhaltsstoffe, und anschließend in einem zweiten Schritt diese Mikroemulsion mit dem 5 bis 20 fachen Volumen der Mikroemulsion bei Temperaturen von 10 bis 45°C bevorzugt von 15 bis 35°C mit Wasser verdünnt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist also ein zweistufiger Prozess, bei dem im ersten Schritt auf an sich bekannte Weise eine Mikroemulsion hergestellt wird.

Unter Mikroemulsionen werden zunächst alle makroskopisch homogenen, optisch transparenten, niedrigviskosen und insbesondere thermodynamisch stabile Mischungen aus zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten und mindestens einem nichtionischen oder einem ionischen Tensid verstanden. Die mittleren Teilchengrößen der Mikroemulsionen liegen üblicherweise unter 100 nm, sie weisen eine hohe Transparenz auf und sind beim Zentrifugieren bei 2000 UPM für mindestens 30 Minuten gegenüber einer sichtbaren Phasenseparation stabil.

Die Herstellung der Mikroemulsionen in Schritt 1 erfolgt vorzugsweise einfach durch Vermischen der Ölphase mit den weiteren öllöslichen Inhaltsstoffen, Erwärmen der Ölphase über den Schmelzpunkt aller Bestandteile und anschließender Zugabe der wässrigen tensidhaltigen Phase. Die thermodynamisch stabile Mikroemulsion bildet sich dann spontan, ggf. muss noch etwas gerührt werden.

Die Mikroemulsion enthält als zwingende Bestandteile ein Zuckertensid, und zwar ein Alkyl(oligo)glycosid (im Folgenden auch als „APG“ bezeichnet). Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside im Sinne der vorliegenden Lehre folgen dabei der Formel $R^1O-[G]_p$ in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside können sich von Aldosen bzw. Ketonen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglycosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglycosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. APGs sind in den Mikroemulsionen gemäß der vorliegenden Erfindung in Mengen zwischen 10 und 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Mikro-

emulsion enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei Mengen im Bereich von 14 bis 19 Gew.-%.

Weiterhin sind Ester aus Fettsäuren der Kettenlänge C12-C22 mit Glycerin in den erfindungsgemäßen Emulsionen enthalten. Vorzugsweise werden dabei Monoester des Glycerins eingesetzt, wobei insbesondere Monoester von Glycerin mit ungesättigten linearen Fettsäuren geeignet sind. Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung ist Glycerinmonooleat. Diese Glycerinester sind in den Mikroemulsionen in Mengen von 4 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 9 Gew.-% - jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikroemulsion - enthalten.

Schließlich enthalten die Mikroemulsionen der vorliegenden Erfindung noch einen Ölkörper, also eine nicht-wasserlösliche organische Phase in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%. Dabei sind besonders bevorzugte Ölphase ausgewählt aus der Gruppe von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18 C-Atomen, Estern linearer C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen bzw. Estern von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, Triglyceriden auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssigen Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Estern von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzlichen Öle, verzweigten primäre Alkoholen, substituierte Cyclohexanen, linearen und verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonaten, Guerbetcarbonaten auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 C Atomen, Estern der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen n linearen oder verzweigte, symmetrischen oder unsymmetrischen Dialkylethern mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukten von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconölen und/oder aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffe, Dialkylcyclohexanen und/oder Silikonölen.

Als Kohlenwasserstoffe werden organische Verbindungen bezeichnet, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Sie umfassen sowohl cyclische als auch acyclische (=aliphatische) Verbindungen. Sie umfassen sowohl gesättigte wie einfach oder mehrfach ungesättigte Verbindungen. Die Kohlenwasserstoffe können linear oder verzweigt sein. Je nach Anzahl der Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoff kann man die Kohlenwasserstoffe einteilen in ungradzahlige Kohlenwasserstoffe (wie beispielsweise Nonan, Unde-

can, Tridecan) oder geradzahlige Kohlenwasserstoffe (wie beispielsweise Octan, Dodecan, Tetradecan). Je nach Art der Verweigung kann man die Kohlenwasserstoffe einteilen in lineare (= unverzweigte) oder verzweigte Kohlenwasserstoffe. Gesättigte, aliphatische Kohlenwasserstoffe werden auch als Paraffine bezeichnet.

Als "Kohlenwasserstoff Gemisch" werden Mischungen von Kohlenwasserstoffen verstanden, die bis zu 10 Gew.-% Substanzen enthalten, die nicht zu den Kohlenwasserstoffen zählen. Die Gew.-% Angaben der linearen C11 und linearen C13 Kohlenwasserstoffe beziehen sich jeweils auf die Summe der im Gemisch vorhandenen Kohlenwasserstoffe. Die bis zu 10 Gew.-% vorhandenen Nicht-Kohlenwasserstoffe werden für diese Berechnung nicht berücksichtigt.

Bei den Substanzen, die nicht zu den Kohlenwasserstoffen zählen und die bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 8 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-% im Kohlenwasserstoff-Gemisch enthalten sein können, handelt sich beispielsweise um Fettalkohole, die als nicht umgesetzte Edukte im Kohlenwasserstoff Gemisch verbleiben.

Der Begriff "CX-Kohlenwasserstoff" umfasst Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl von X, so umfasst beispielsweise der Begriff C11-Kohlenwasserstoff alle Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl von 11.

Bevorzugt werden Kohlenwasserstoff-Gemische, wobei das Gemisch enthält

- (a) 50 bis 90 Gew.-% lineare C-11 Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise n-Undecan
- (b) 10 bis 50 Gew.-% lineare C13 Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise n-Tridecan

bezogen auf die Summe der Kohlenwasserstoffe.

Weiterhin ist ein Kohlenwasserstoff-Gemisch bevorzugt, das mindestens 2 voneinander verschiedene Kohlenwasserstoffe enthält, deren Kohlenstoff Zahl sich um mehr als 1 unterscheidet, wobei diese 2 voneinander verschiedene Kohlenwasserstoffe mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% - bezogen auf die Summe der Kohlenwasserstoffe ausmachen.

Der Begriff „2 voneinander verschiedene Kohlenwasserstoffe“ bezeichnet Kohlenwasserstoffe mit einer unterschiedlichen C-Zahl.

Das bedeutet, wenn das Kohlenwasserstoff Gemisch einen Kohlenwasserstoff mit einer C Zahl von n (n = ganzzahlige Zahl) enthält, so enthält das Gemisch mindestens noch einen weiteren Kohlenwasserstoff mit einer C-Zahl von größer gleich $n+2$ bzw. kleiner gleich $n-2$.

Vorzugsweise ist n eine ungrade Zahl, insbesondere 7,9,11,13,15,17,19, 21 und/oder 23.

Weiterhin kann als Kohlenwasserstoff ein Kohlenwasserstoff Gemisch eingesetzt werden, das ^{14}C - Isotope enthält und wobei das Kohlenwasserstoff Gemisch mindestens 2 voneinander verschiedene Kohlenwasserstoffe enthält, deren C-Zahl sich um mehr als 1 unterscheidet.

Als Ölkomponente können jedoch auch feste Fette und/oder Wachse verwendet werden. Diese können auch in Mischung mit den im vorherigen Abschnitt genannten Ölen vorliegen. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, d.h. feste oder flüssige pflanzliche oder tierische Produkte, die im Wesentlichen aus gemischten Glycerinestern höherer Fettsäuren bestehen. Hier sind insbesondere feste Mono- und Diglyceride zu nennen wie z.B. Glycerinmonooleat oder Glycerinmonostearat. Als Wachse kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage. Tocopherole und ätherische Öle eignen sich ebenfalls als Ölkomponente. Die Glycerinmonoester werden dabei aber nicht als Bestandteil der Ölphase betrachtet.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Mikroemulsionen, wie sie im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen ist Wasser. Das Wasser sollte vorzugsweise demineralisiert sein. Die im ersten Schritt des Verfahrens verwendeten Mikroemulsionen enthalten vorzugsweise bis zu 81 Gew.-% Wasser. Bevorzugte Bereiche sind Mengen von 30 bis 80 Gew.-% und insbesondere von 45 bis 65 Gew.-% Wasser.

Neben den oben beschriebene Inhaltsstoffen können die Mikroemulsionen als zusätzlichen Bestandteil noch Fettalkohole der allgemeinen Formel $\text{R}^2\text{-OH}$ enthalten, wobei R^2 für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder

Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen steht, enthalten kann. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol. Besonders bevorzugt ist die Mitverwendung von Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachylalkohol und Behenylalkohol sowie deren Mischungen.

Wenn Fettalkohole enthalten sind werden sie bevorzugt in Mengen bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mikroemulsion eingesetzt, wobei der Bereich von 1 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% besonders bevorzugt sein können. Auch diese Fettalkohole, die wasserunlösliche organische Bestandteile darstellen fallen erfindungsgemäß nicht unter die Definition des Ölkörpers.

Die Mikroemulsion, die im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt wird, kann weiterhin noch anionische Tenside enthalten. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Monoglyceridsulfate, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate und Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis).

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Fettalkoholethersulfate bevorzugt, hier insbesondere solche der allgemeinen Formel $R^3O-(CH_2CH_2O)_mSO_3X$, in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Alkylethersulfate ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO_3^- - oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethy-

lenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}- Kokosfettalkoholfractionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mikroemulsionen können noch weitere nichtionische, amphotere und/oder kationische Tenside, vorzugsweise in Mengen von insgesamt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, enthalten. Typische Beispiele für weitere nichtionische Tenside (neben dem Alkyl(oligo)glycosiden) sind z.B. Fettsäure-N-alkylglucamide, Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate, Alkoholethoxylate und Aminoxide. Alkoholethoxylate werden herstellungsbedingt als Fettalkohol- oder Oxoalkoholethoxylate bezeichnet und folgen vorzugsweise der Formel $R^4O(CH_2CH_2O)_nH$ R⁴ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoff-atomen und n für Zahlen von 1 bis 50 steht. Typische Beispiele sind die Addukte von durchschnittlich 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 und insbesondere 10 bis 25 Mol an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind Addukte von 10 bis 40 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol.

Beispiele für geeignete amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Beispiele für geeignete Alkylbetaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethyl-

methyldamin, C_{12/14}-Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyl-dimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, C_{16/18}-Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische. Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselin-säure, Linolsäure, Linolen-säure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von C_{8/18}-Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat. Weiterhin kommen auch Imidazoliniumbetaine in Betracht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum C_{12/14}-Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze.

Besonders bevorzugte Mikroemulsionen für den Schritt 1 sind wie folgt zusammengesetzt:

Alkyl(oligo)glycoside	10 bis 20 Gew.-%
Glycerinfettsäureester	4 bis 10 Gew.-%
Ölkörper	5 bis 30 Gew.-%
Fettalkoholethersulfate	0 bis 15 Gew.-%
Fettalkohole	0 bis 15 Gew.-%

Der Rest auf 100 Gew.-% ist dann jeweils Wasser, ggf. ergänzt um weitere, optionale Inhaltsstoffe.

Die im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Mikroemulsionen gemäß der obigen allgemeinen Beschreibung werden in einem separaten Schritt mit Wasser verdünnt und bilden dann spontan die erfindungsgemäße feinteilige Emulsion mit einer mittleren Teilchengröße von kleiner 1 μm aus. Dabei wird – bezogen auf das Volumen der Mikroemulsion – das 5 bis 20-fache Volumen an Wasser für die Verdünnung verwendet. Der Verdünnungsschritt kann bei Temperaturen von 15 bis 35°C durchgeführt werden, vorzugsweise bei Raumtemperatur (= 21 °C). Vorzugsweise werden auf einen Teil der Mikroemulsion 4 bis 9 Teile an Wasser gegeben. Der Verdünnungsschritt kann unmittelbar auf die Fertigstellung der Mikroemulsion im Schritt 1 erfolgen – es ist aber auch möglich und in der Praxis bevorzugt, dass die Verdünnung später erfolgt. Die Mikroemulsionen des Schritts 1 sind ebenfalls lagerstabil, so dass auch bei längerer Lagerung dieses Intermediates keine Nachteile in Bezug auf die Stabilität bzw. Konstitution der später im zweiten Schritt hergestellten Emulsion auftreten.

Die Emulsion, die durch den abschließenden Verdünnungsschritt erhalten werden, weisen eine mittlere Teilchengröße von kleiner 1 μm , vorzugsweise kleiner 0,8 μm auf. Vorzugsweise ist dabei der Anteil an Teilchen mit einem Durchmesser bzw. einer Größe < 1 μm mindestens 70 %, vorzugsweise mindestens 80 % und besonders bevorzugt mindestens 90 % aller Teilchen. Die so hergestellten feinteiligen Emulsionen sind ihrerseits ein Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Die erfindungsgemäß hergestellten feinteiligen Emulsionen können zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen verwendet werden, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Duschbäder, Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/ Fett-Massen, Stiftpräparaten, Pudern oder Salben. Diese kosmetischen Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Lecithine, Phospholipide, biogene Wirkstoffe, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Tyrosininhibitoren (Depigmentierungsmittel), Hydrotrope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten. Ein weiterer Gegenstand der Anmeldung betrifft daher kosmetische Mittel, enthaltend eine wässrige Emulsion gemäß der obigen Beschreibung. Bevorzugt sind dünnflüssige Lotionen zur Behandlung von Haut oder Haaren.

Beispiele

Es wurde zunächst eine Mikroemulsion der folgenden Zusammensetzung durch Vermischen der Inhaltsstoffe hergestellt:

Substanze	INCI	Gew.-% Aktivsubstanz
Plantacare [®] 2000 UP	Decyl Glucoside	17,5
Monomuls [®] 90 O 18	Glyceryl Oleate	8
Cetiol [®] OE	Dicaprylyl Ether	20
Lanette [®] O	Cetearyl Alcohol	5
Aqua dem.		add 100

Diese Mikroemulsion wurde anschließend erfindungsgemäß mit Wasser verdünnt. Dabei wurden drei verschiedene Verdünnungen untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Verdünnung mit VE-Wasser	Aussehen	mittl. Teilchengröße [μm]	Anzahl der Teilchen < 1 μm
80 % VE-Wasser 20 % Mikroemulsion	weiß-bläulich	$0,61 \pm 0,28$	80 %
85 % VE-Wasser 15 % Mikroemulsion	weiß-bläulich	$0,45 \pm 0,35$	88 %
90 % VE-Wasser 10 % Mikroemulsion	weiß-bläulich	$0,45 \pm 0,36$	90 %

Die Teilchengröße der Emulsionen wurde mit einem Messgerät des Typs Horiba LB500 gemessen. Die erhaltenen Emulsionen sind lagerstabil, d.h. bei Lagerung bei 40 °C über 4 Wochen tritt keine sichtbare Ölabscheidung auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Emulsionen mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 1 μm , dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst in einem ersten Schritt eine Mikroemulsion herstellt, enthaltend mindestens
 - (a) 10 – 20 Gew.-% eines Alkyl(oligo)glycosids der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{O}-[\text{G}]_p$ in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht und
 - (b) 4 – 10 Gew.-% eines Ester von Glycerin mit einer Fettsäure der Kettenlänge C12-C22 und
 - (c) 5 – 30 Gew.-% eines Ölkörpers und
 - (d) den Rest auf 100 Gew.-% Wasser und ggf. weitere Inhaltsstoffe,und anschließend in einem zweiten Schritt diese Mikroemulsion mit dem 5 bis 20 fachen Volumen der Mikroemulsion bei Temperaturen von 15 bis 35°C mit Wasser verdünnt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroemulsion zusätzlich noch anionische, nichtionische, amphotere oder kationische Tenside enthalten kann.
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroemulsion noch Fettalkohole der allgemeinen Formel $\text{R}^2\text{-OH}$, wobei R^2 für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen steht, enthalten kann.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroemulsion noch Fettalkoholethersulfate der allgemeinen Formel $\text{R}^3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{X}$ in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht enthält.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt 1 hergestellten Mikroemulsionen wie folgt zusammengesetzt sind:
- | | |
|---|------------------|
| Alkyl(oligo)glycoside | 10 bis 20 Gew.-% |
| Glycerinfettsäureester | 4 bis 10 Gew.-% |
| Ölkörper | 5 bis 30 Gew.-% |
| Fettalkoholethersulfate | 0 bis 15 Gew.-% |
| Fettalkohole | 0 bis 15 Gew.-% |
| Rest auf 100 % Wasser und ggf. weitere Inhaltsstoffe. | |
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Ölkörper ausgewählt ist aus der Gruppe von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18 C-Atomen, Estern linearer C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen bzw. Estern von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, Triglyceriden auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssigen Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Estern von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzlichen Öle, verzweigten primäre Alkoholen, substituierte Cyclohexanen, linearen und verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonaten, Guerbetcarbonaten auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 C Atomen, Estern der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen n linearen oder verzweigte, symmetrischen oder unsymmetrischen Dialkylethern mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukten von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconölen und/oder aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffe, Dialkylcyclohexanen und/oder Silikonölen.
7. Wässrige Emulsion mit einer mittleren Teilchengröße von kleiner 1 µm, vorzugsweise kleiner 0,8 µm, hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1.
8. Kosmetische Mittel, enthaltend eine wässrige Emulsion gemäß Anspruch 7.