

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(21) NUMERO	443.944	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION	30.12.75.		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B01F, C09F; A61K	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(6) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE EMULSIONES COSMETICAS DEL TIPO AGUA-EN-ACEITE.		
CONCEDIDA 20 FEB. 1977		
(71) SOLICITANTE (S) HENKEL & CIE GMBH, entidad alemana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES) Dr. Brigitte Hase; Dr. Joachim Galinke; Dr. Bernd Wegemund		
(73) AGENTES		
(74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

PATENTE DE INVENCION
=====

ES 5093.
=====

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE EMULSIONES COSMETICAS
DEL TIPO AGUA-EN-ACEITE.

=====

Solicitante: HENKEL & Cie.GmbH., entidad alemana, residente
en Henkelstrasse 67, 4000 Disseldorf-Holthausen,
República Federal Alemana.

=====

La invención se refiere a un procedimiento para
la obtención de emulsiones cosméticas del tipo agua-en-aceite,
en el que en la primera etapa se preparan copolímeros de acri-
lamida y alquilcarboxilato de vinilo, o bien alquil (met)acri-
lato, que en una segunda etapa del procedimiento se reúnen a

5

temperatura más elevada con la fase acuosa y agua a la emulsión agua-en-aceite.

5 Para la obtención de emulsiones cosméticas del tipo agua-en-aceite se dispone, contrario a la obtención de emulsiones de aceite-en-agua sólo de un número limitado de emulsionantes, cuyos mejores representantes cada vez escasean más. Una de las bases hoy día aún más importantes para los emulsionantes destinados a la obtención de cremas del tipo agua-en-aceite es la lanolina con sus derivados. A pesar de 10 sus indiscutibles ventajas presentan, sin embargo, tanto la lanolina como también sus derivados ciertas desventajas. Así, los emulsionantes de agua-en-aceite usuales a base de lanolina y de sus derivados les dan a las cremas preparadas con ellos un fuerte olor. Esto exige un mayor perfumado, lo que es frecuentemente mal soportado por personas con piel sensible. 15 Esta influenciación de la calidad de la crema por el fuerte olor no es, sin embargo, solamente propio de la lanolina y de sus derivados, sino que estiende también a los emulsionantes de agua-en-aceite libres de lanolina a base de esterinas animales, especialmente a base de colesteroína. Además, los emulsionantes de bajo peso molecular pueden ser recibidos por la piel junto con las sustancias activas de la crema, lo que no siempre es, en todos los casos, deseable. 20

25 Además de los mencionados emulsionantes a base de alcoholes de lanolina y esterinas cuentan, entre los más conocidos emulsionantes de agua-en-aceite, para fines cosméticos, los ésteres de ácido oléico de distintos polioles, tales como glicerina, pentaeritrita, trimetilolpropano y sorbita. Los ésteres de ácido oleico tienen, sin embargo, debido al carácter insaturado de sus componentes ácido, distintos defectos 30

en la técnica de aplicación, de manera que existe una verdadera necesidad hacia nuevos emulsionantes de agua-en-aceite adecuados.

5 Se ha descubierto ahora que el procedimiento de la presente invención para la obtención de emulsiones cosméticas del tipo agua-en-aceite, que se caracteriza porque en un disolvente inerte, en presencia de un catalizador de polimerización, acrilamida y alquilcarboxilato de vinilo o bien alquil(met)acrilato, que tiene un resto alquilo o bien cicloalquilo con 6-24 átomos de carbono, se polimeriza a una temperatura 10 alrededor de 60°C bajo viva agitación hasta que los copolímeros obtenidos tengan un peso molecular medio entre 2.000 y 100.000, siendo la proporción molar de los monómeros acrilamida; alquilcarboxilato de vinilo ó bien alquil(met)acrilato de 1:2 a 1:20, preferentemente 1:4 a 1:12 el copolímero obtenido se disuelve a una temperatura alrededor de 60 - 70°C en la 15 fase oleagosa, se mezcla con agua calentada a unos 60 - 65°C y bajo fuerte agitación, hasta enfriar, forma la emulsión deseada, elimina las dificultades arriba mencionadas.

20 La obtención de los copolímeros utilizables como emulsionantes en las emulsiones cosméticas de la presente invención de acrilamida y alquilcarboxilatos de vinilo ó bien alquil(met)acrilatos se puede efectuar, en forma en general conocida, en una sola etapa de procedimiento bajo las condiciones usuales para una polimerización radical. La polimerización se puede realizar en disolventes apolares tales 25 como, por ejemplo, benceno o tolueno, o en disolventes polares, tales como, por ejemplo, metanol o tetrahidrofurano, mediante peróxidos tales como, por ejemplo, peróxido dibenzóilico o peróxido lauroílico y compuestos azóicos tales como, 30

por ejemplo, azobisisobutironitrilo como catalizadores.

La obtención industrial se efectúa convenientemente en forma de una polimerización en solución en aquellos disolventes que disuelvan sólo los monómeros, pero no también el polímero (polimerización por precipitación), máxime cuando así se obtienen polímeros de buena separación, que prácticamente están libres de monómeros (J. Scheiber, Chemie und Technologie der Künstlichen Harze, tomo I, páginas 362 y siguientes (1.961)).

Además de acrilamida son de mencionar, como compuestos de partida, monómeros de los polímeros, por ejemplo, capronato de vinilo, caprilato de vinilo, pelargonato de vinilo, miristato de vinilo, palmitato de vinilo, isopalmitato de vinilo, estearato de vinilo, oleato de vinilo, araquinato de vinilo, behenato de vinilo, o bien acrilato de hexilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de nonilo, acrilato de decilo, acrilato de laurilo, acrilato de miristilo, acrilato de cetilo, acrilato de estearilo, acrilato de oleilo, acrilato de behenilo, acrilato de terc.butilciclohexilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de decilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de miristilo, metacrilato de cetilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de oleilo, metacrilato de behenilo. Aquí tienen especial importancia los monómeros con 8-14 átomos de carbono en el resto alquilo, tales como por ejemplo, caprato de vinilo, pelargonato de vinilo, caprinato de vinilo, especialmente, sin embargo, laurato de vinilo y miristato de vinilo, así como acrilato de octilo, acrilato de nonilo, acrilato de decilo, acrilato de laurilo, acrilato de miristilo, metacrilato de octilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de de-

cilo, metracrilato de laurilo, metacrilato de miristilo.

5 Las proporciones molares de los monómeros acrilamida; alquilcarboxilato de vinilo ó bien alquil(met)cri- lato ascienden, en los copolímeros a emplear según la presente invención, a 1 : 2 hasta 1 : 20, preferentemente 1 : 4 hasta 1 : 12.

10 Los copolímeros utilizables según la presen- te invención tienen pesos moleculares medios entre 2.000 y 100.000; especialmente adecuados son, debido a su buena ela- boración y la constitución de las emulsiones obtenidas, aque- llos con pesos moleculares medios entre 3.000-20.000. El ajus- te de estos pesos moleculares se puede lograr en forma conoci- da por la cantidad de catalizador, clase y cantidad del disol- vente así como por la adición de reguladores de la polimeri- zación.

15 La obtención de las emulsiones según la pre- sente invención se efectúa en forma sencilla y conocida disol- viendo los copolímeros que sirven como emulsionante en la fa- se eleginosa a temperaturas más elevadas alrededor de 60 - 70°C, 20 adición, a continuación, de la cantidad deseada de agua calen- tada a 60 - 65°C y agitación hasta enfriar de la emulsión ob- tenida. Los ulteriores aditivos a las emulsiones cosméticas a obtener, tales como reguladores de la humedad de la piel, ex- tractos de sustancias activas vegetales, vitaminas, hormonas, 25 pigmentos, sales, aceites perfumantes, materiales filtrantes de rayos ultravioleta, colorantes, se disuelven o bien repar- ten en éstos cada vez en la fase que mejor los reciba. La cantidad de emulsionante necesaria asciende a 2-20% en peso, preferentemente 5 - 10% en peso, referido a la emulsión cosmé- 30 tica total. La cantidad de agua a incorporar puede ascender

a un 20 - 75% en peso, referido a la totalidad de la emulsión cosmética.

5 Como fase oléica de las emulsiones cosméticas de la presente invención entran en consideración los productos utilizados usualmente, tales como aceites y grasas animales y vegetales, ésteres sintéticos de ácidos grasos con alcoholes alifáticos, alcoholes grasos superiores, ceras, así llamados grasas y aceites minerales tales como aceite de parafina, vaselina, ceresina, aceites y grasas de silicona.

10 Por la publicación alemana DOS 2 116 787 ya se conoce el emplear como emulsionantes de agua-en-aceite polímeros de secuencia, que simultáneamente poseen, como mínimo, una secuencia lipofila y una secuencia hidrófila. Cada una de las secuencias deberá presentar las propiedades del correspondiente homopolímero. Estos polímeros de secuencia se obtienen por polimerización aniónica, que exige condiciones extremadas respecto a la pureza de las sustancias empleadas, el trabajo a temperaturas bajas bajo gas protector y previsiones de seguridad incrementadas al manipular catalizadores autoinflamables. Por el contrario, los emulsionantes necesarios para la obtención de las emulsiones de la presente invención se obtienen por vía sencillísima.

15 Según la publicación alemana DOS 1 745 216 se proponen como emulsionantes para las emulsiones de agua-en-aceite copolímeros de un monómero con cadena lipofila y un monómero con una función anhídrido de ácido carboxílico. Tales productos son, sin embargo, muy sensibles a la hidrólisis y para eliminar esta circunstancia se precisa de una ulterior etapa de procedimiento, además de la polimerización, para transformarlos a una forma más estable.

20

25

30

Las emulsiones de la presente invención se pueden emplear, por lo general, también por personas con piel sensible. Como no poseen ningún olor digno de mención no exigen ningún perfumado más intenso, lo que a su vez, repercute favorablemente sobre la compatibilidad y, además, son ahorrativos de precio.

Además, las emulsiones de la presente invención se caracterizan por una reducida sensibilidad al ácido, lo que permite la incorporación de materias primas ácidas tales como, por ejemplo, ácidos orgánicos. Otra propiedad muy favorable de las emulsiones de la presente invención es su elevada estabilidad a la temperatura, que permite soportar, sin daño alguno, solicitudes de temperatura de 50°C durante una duración de 6 semanas.

Los ejemplos a continuación explican la invención con más detalle, sin por ello limitarla,

EJEMPLOS

Primeramente se describe, a continuación, la obtención de dos copolímeros utilizables en las emulsiones cosméticas de la presente invención.

Copolímero de acrilamida-acrilato de laurilo (1:3)

179,75 g (0,75 moles) de acrilato de laurilo se disuelven en 1610 g de metanol. Después de agregar 2 g de azobutironitrilo, como catalizador, se calienta la solución a 60°C y se mantiene durante 6 horas bajo agitación a esta temperatura. Durante las dos primeras horas se gotean lentamente 17,75 g (0,25 moles) de acrilamida, disueltos en 160 g de metanol. En el transcurso de la reacción se precipita el copolímero. Terminada la reacción se separa por decantación el disolvente sobrenadante y se lava ulteriormente, algunas veces, con me-

tanol. Se obtienen 177 g, lo que corresponden a un 90% de la teoría, de copolímero de acrilamida-acrilato de laurilo (1:3).

Copolímero de acrilamida-laurato de vinilo (1:3)

169,5 g (0,75 moles) de laurato de vinilo se disuelven en 400 g de metanol. Después de agregar 2 g de azoisobutironitrilo, como catalizador, se calienta la solución a 60°C y se mantiene bajo agitación durante 6 horas a esta temperatura. Durante las dos primeras horas se gotean lentamente 17,75 (0,25 moles) de acrilamida, disueltos en 160 g de metanol. En el transcurso de la reacción se precipita el copolímero. Terminada la reacción se separa por decantación el disolvente sobrenadante y se lava ulteriormente algunas veces con metanol. Se obtienen 159 g, lo que corresponden a un 85% de la teoría, de copolímero de acrilamida-laurato de vinilo (1:3).

En forma análoga se obtienen los demás copolímeros empleados en los ejemplos mencionados a continuación.

1. Emulsión cosmética a base de vaselina

Una mezcla de

10 g de copolímero de acrilamida-laurato de vinilo (1 : 3)

40 g de vaselina

se funden conjuntamente por calentamiento a 65°C. A la fusión se le agregan

50 g de agua,

que previamente se había calentado a 65°C, y bajo agitación

se deja enfriar la masa. La emulsión se puede preparar fácilmente, ya mediante agitación con la mano. La crema obtenida

es estable durante varios meses y tampoco a 50°C presentaba,

después de 6 semanas, variación alguna. Mediante ulterior

adición de distintas sustancias activas y aceites perfumantes

se puede confeccionar esta crema base a distintas cremas cutá-

neas.

En lugar del copolímero de acrilamida-laurato de vinilo (1 : 3) se pueden emplear, con un resultante igual de bueno, por ejemplo, los siguientes copolímeros:

- 5 Copolímero de acrilamida-laurato de vinilo (1:4)
Copolímero de acrilamida-caprilato de vinilo (1:15)
Copolímero de acrilamida-capronato de vinilo (1:20)
Copolímero de acrilamida-caprato de vinilo (1:8)
Copolímero de acrilamida-caprinato de vinilo (1:10)
10 Copolímero de acrilamida-miristato de vinilo (1:4)
Copolímero de acrilamida-iso-palmitato de vinilo (1:3)
Copolímero de acrilamida-miristato de vinilo (1:6)
Copolímero de acrilamida-estearato de vinilo (1:2)
Copolímero de acrilamida-acrilato de laurilo (1:3)
15 Copolímero de acrilamida-acrilato de laurilo (1:6)
Copolímero de acrilamida-metacrilato de nonilo (1:15)
Copolímero de acrilamida-hexilacrilato de etilo (1:10)
Copolímero de acrilamida-metacrilato de decilo (1:8)
Copolímero de acrilamida-acrilato de decilo (1:12)
20 Copolímero de acrilamida-metacrilato de miristilo (1:4)
Copolímero de acrilamida-metacrilato de laurilo (1:6)
Copolímero de acrilamida-acrilato de cetilo (1:5)
Copolímero de acrilamida-metacrilato de estearilo (1:2)
Copolímero de acrilamida-metacrilato de 2-etilhexilo (1:10).

25 2. Emulsión cosmética a base de grasa dura de cacahuete/éster decílico de ácido oléico

Una mezcla de

- 4 g de copolímero de acrilamida-laurato de vinilo (1:3)
40 g de grasa dura de cacahuete/mezcla de éster decílico de
30 ácido oléico 90 : 10

3 g de cera de abeja

3 g de monooleato de glicerina

se funden conjuntamente bajo calentamiento a 70°C. A la fusión se le agregan bajo agitación

5 50 g de agua,

que se había calentado a 65°C, y la masa se dejó enfriar continuando la agitación. Se obtiene una crema, que en sus propiedades de estabilidad se asemeja ampliamente a la crema del ejemplo 1. Mediante la incorporación de ulteriores sustancias activas, tales como reguladores de la humedad de la piel, extracto de plantas, aceites de perfume, se pueden sintetizar distintas cremas cutáneas a base de esta crema básica.

10

En lugar del copolímero de acrilamida-laurato de vinilo (1 : 3) se pueden emplear, con un éxito igual de bueno, por ejemplo, los siguientes copolímeros:

15

Copolímero de acrilamida-miristato de vinilo (1:3)

Copolímero de acrilamida-laurato de vinilo (1:3)

Copolímero de acrilamida-miristato de vinilo (1:8)

Copolímero de acrilamida-palmitato de vinilo (1:4)

20

Copolímero de acrilamida-behenato de vinilo (1:2)

Copolímero de acrilamida-acrilato de decilo (1:6)

Copolímero de acrilamida-metacrilato de miristilo (1:3)

Copolímero de acrilamida-metacrilato de laurilo (1:5)

Copolímero de acrilamida-acrilato de laurilo (1:8)

25

Copolímero de acrilamida-acrilato de octilo (1:12)

Copolímero de acrilamida-acrilato de behenilo (1:2)

Copolímero de acrilamida-acrilato de laurilo/miristilo (1:6)

Copolímero de acrilamida-acrilato de terc.butilciclohexilo (1:8)

3. Emulsión cosmética a base de vaselina/éster decílico de

30

ácido oleico

Una mezcla de

7 g de copolímero de acrilamida-laurato de vinilo (1:3)

10 g de vaselina

15 g de éster decílico de ácido oleico

5 3 g de cera de abejas

2 g de esterato de calcio

se funden conjuntamente bajo calentamiento a 65°C. En esta mezcla se introducen y agitan

63 g de agua calentada a 65°C

10 y la agitación se continúa hasta enfriar la emulsión. Se obtiene una crema, que en sus propiedades de estabilidad se asemeja ampliamente a las dos cremas antes mencionadas. Mediante incorporación de sustancias activas cosméticas y aceites perfumantes se pueden sintetizar de esta crema básica un gran número de cremas cosméticas.

15 El copolímero de acrilamida-laurato de vinilo (1:3), que se sirve con emulsionante, se puede sustituir con igual buen resultado por la misma cantidad de copolímero de acrilamida-acrilato de laurilo (1:3), copolímero de acrilamida-acrilato de etilhexilo (1:10) y otros de los copolímeros mencionados.

4. Emulsión cosmética a base de grasa dura de cacahuete

Una mezcla de

6 g de copolímero de acrilamida-acrilato de etilhexilo (1:10)

44 g de grasa dura de cacahuete

25 se fundieron conjuntamente bajo calentamiento a 65°C. En esta mezcla se introdujeron y agitaron

50 g de agua calentada a 65°C.

Después de agitar hasta enfriar se obtuvo una crema, que en sus propiedades de estabilidad se asemeja ampliamente a las

30 cremas antes mencionadas. La crema puede servir como crema de

base para distintos preparados cosméticos.

N O T A
=====

5 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren
su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia
del referido invento y por lo que se solicita Patente de In-
vención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA
10 OBTENCION DE EMULSIONES COSMETICAS DEL TIPO AGUA-EN-ACEITE; ca-
racterizándose por lo siguiente:

15 1. Procedimiento para la obtención de emulsiones
cosméticas del tipo de agua-en-aceite, caracterizado porque en
un disolvente inerte, en presencia de un catalizador de poli-
merización, acrilamida y alquilcarboxilato de vinilo o bien
alquil(met)acrilato, que posee un resto alquilo o bien cicloal-
quilo con 6 - 24 átomos de carbono, a una temperatura alrededor
de 60°C se polimeriza bajo viva agitación hasta que los copo-
limeros obtenidos tengan un peso molecular medio de 2.000 -
20 100.000, siendo la proporción molar de los monómeros acriloa-
mida:alquilcarboxilato de vinilo ó bien alquil(met)acrilato de
1:2, a 1:20, preferentemente 1:4 a 1:2 el copolímero obtenido
se disuelve a una temperatura alrededor de 60 - 70°C en la fase
olegínea, se mezcla con agua calentada a unos 60 - 65°C y bajo
25 fuerte agitación hasta enfriar se forma la emulsión deseada.

 2. Procedimiento para la obtención de emulsiones
cosméticas del tipo agua-en-aceite, tal y como queda sustancial-
mente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 de Mayo 1908

HENKEL & Cie. GmbH.

5.

A. GOMEZ ACEBS Y CIA. SA
p. p. Firmado: L. Gomez Acebs

