

AÑO 1958

Expediente núm.



239488

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

..... CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad

..... suiza domiciliado en BASILEA (Suiza)

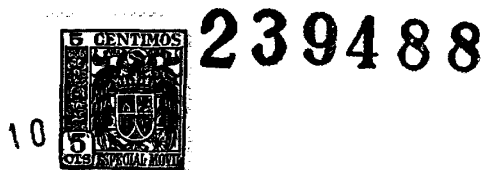
calle de = = núm. =

por:

..... PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NUEVAS COMBINACIONES
..... CATIONACTIVAS Y PROVISTAS DE GRUPOS AMIDO"

Nº 5423

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE NUEVAS COMBINACIONES CATIONACTIVAS Y PROVISTAS DE GRUPOS AMIDO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El invento que presentamos se refiere a nuevos productos de transformación, cationactivos y provistos de grupos amida, a base de urea y productos de acilación derivados de un mol de una poliamina alifática y un mol, por lo menos, de un ácido carboxílico alifático de alto peso molecular (productos de acilación que de preferencia contienen grupos oxialquilos), y a sales de los mencionados productos de transformación.

Los nuevos productos de transformación poseen, por ejemplo, la fórmula presuntiva

239488¹⁰



5. 12 a 18 átomos de carbono o sus derivados funcionales, los cuales productos de acilación contienen de preferencia grupos oxialquilos, y transformando en caso dado los productos obtenidos en las combinaciones de sales correspondientes, por medio de reacción con ácidos o agentes cuaternantes.

10. Las poliaminas a que puede recurrirse para la preparación de los productos de acilación empleados como materiales primeros, pueden presentar, además de radicales de hidrocarburos y los átomos de nitrógeno básicos, otros substituyentes, en especial grupos oxialquilos.

Pueden utilizarse, por ejemplo:

15. Trietilentetramina o tetraetilenpentamina, además de las poliaminas tales como las que se obtienen cuando se calientan dihalogenuros de etileno con amoníaco o aminas, y en particular la dietilentriamina, así como sus productos de oxialquilación.

Como alquilenóxidos de bajo peso molecular que en caso dado pueden emplearse para la oxialquilación, cabe mencionar el óxido de propileno y más especialmente el óxido de etileno.

20. En calidad de ácidos carboxílicos alifáticos y de alto peso molecular, o bien de sus derivados funcionales, que pueden emplearse para la preparación de los productos de acilación, citaremos:

25. ácido caprílico, ácido cáprico, ácido oleico, y en particular el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico y el ácido esteárico. En calidad de derivados funcionales cabe mencionar los halogenuros, ésteres o anhídridos de estos ácidos carboxílicos.

30. La preparación de los nuevos productos se efectúa por calentamiento de los materiales primeros, o sea la urea y el

239488⁰



producto de acilación, en caso dado en presencia de disolventes, tales como hidrocarburos aromáticos, y catalizadores, como el ácido bórico y el ácido toluensulfúrico.

5. Para la formación de las sales puede recurrirse a los ácidos orgánicos o inorgánicos habituales, como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido láctico o ácido cítrico. Las sales cuaternarias de amonio pueden prepararse por tratamiento con los agentes de alquilación y aralquilación ordinarios, como son el yoduro metílico, el sulfato de metilo y el cloruro de bencilo. Las combinaciones de las sales son, o bien solubles en agua, o bien fácilmente dispersables en ella.

10. Las nuevas combinaciones resultan apropiadas como componentes espumantes y detergentes en la fabricación de champús para el cabello. Es ya sabido que las combinaciones cationactivas, cuando se usan en las lociones o medios para el lavado del cabello, poseen en general la ventaja sobre los medios de lavado anionactivos de actuar favorablemente en apoyo de las propiedades del cabello. La finura, la suavidad y la facilidad de peinado del cabello mejoran notablemente; la cabellera adquiere un hermoso brillo y los cabellos debilitados o atacados quedan fortalecidos de manera que a continuación resulta más fácil tratarlos. Sin embargo, aparte de estas ventajas, las combinaciones cationactivas empleadas hasta el día para el cuidado del cabello presentan la desventaja, en comparación con los productos anionactivos, de que sus soluciones dan demasiado poca espuma, o bien de que al enjuagar el cabello con agua, después de lavarlo con soluciones de champú que contengan combinaciones cationcapilaractivas, se presentan precipitados crasos, insolubles en el agua, que acartonan y

15.

20.

25.

30.



230488

5. aglutinan completamente el cabello, sobre todo las cabelleras largas de las señoras. La aparición de este efecto aglutinante ("poissage" o empegamiento) parece estar en correlación con los ingredientes anionactivos de las impurezas sebáceas del cabello humano.

10. Sin embargo, se ha efectuado el sorprendente descubrimiento de que los nuevos productos de transformación de la urea no presentan estas desventajas propias de las combinaciones cationactivas conocidas. Además de poseer un extraordinario poder espumante y carecer por completo, o por lo menos casi por completo, del fastidioso efecto aglutinante que se produce al lavar el cabello humano, estos nuevos productos se distinguen por su compatibilidad con el cutis, que los tolera bien.

15. El invento que aquí presentamos se refiere por consiguiente también a preparados cosméticos, en especial medios de lavado del cabello muy espumosos, exentos de efecto aglutinante y bien tolerados por el cutis, que se caracterizan por el hecho de contener productos de transformación, cationactivos y provistos de grupos amida, derivados de la urea y de productos de acilación provenientes de un mol de una poliamina alifática y un mol, por lo menos, de un ácido carboxílico alifático y de alto peso molecular, productos de acilación que de preferencia contienen grupos oxialquilo, o bien sus sales, en caso
20. dado junto con agentes disolventes inertes, sustancias portadoras o vehículo y otros aditamentos que son usuales en los
25. preparados cosméticos.

30. La preparación de los medios de lavado para el cabello u otros preparados cosméticos en conformidad con este invento, se efectúa por la simple mezcla y disolución de los componentes. Para esta preparación se puede utilizar un solo represen-



230488¹⁰

5. tante de una clase de combinación, o bien se puede recurrir a mezclas de dos o más combinaciones de una misma clase. Además, pueden utilizarse también aditamentos compuestos de otras combinaciones que se usan ordinariamente para los medios de lavado del cabello, como son perfumes, colorantes, aclaradores y espesadores. Es ventajoso agregar a los preparados realizados en conformidad con este invento combinaciones no-ionógenas y solubles en agua, derivadas de una combinación mercapto con un radical no aromático de 10 átomos de carbono por lo menos. Ta-
10. les derivados mercaptánicos, alifáticos, solubles en agua y no-ionógenos, pueden derivarse, por ejemplo, del dodecilmercaptán, el hexadecilmercaptán o el octadecilmercaptán. Es conveniente utilizar productos de condensación de los alquilenóxidos, en particular productos de condensación del óxido de etileno. Un
15. producto especialmente apropiado es la combinación que se obtiene del dodecilmercaptán terciario y el óxido de etileno y cuyo punto de turbidez en una solución al 0.115% se presenta alrededor de los 69°.

20. Además pueden emplearse en conjunción alcanolamidas de ácidos grasos, como por ejemplo la oxietilamida del ácido de grasa de coco. Los nuevos productos pueden prepararse en forma sólida, pastosa o líquida. Su aplicación como medios de lavado se efectúa en la forma ya conocida para el cuidado del cabello.

25. En los ejemplos que se dan a continuación, las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

30. Se condensan en xilol hirviendo, en presencia de 1% de ácido toluensulfónico (referido al peso del ácido palmítico), 256 g (un mol) de ácido palmítico con 103 g (un mol) de



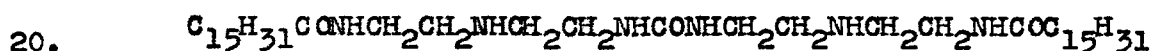
239488

dietilentriamina. El agua desdoblada se recoge en un separador de agua condensada.

5. Se separa el xilol por destilación en el vacío y se eliminan las últimas huellas que de él puedan quedar calentando a 120 grados durante 2 horas en vacío de 15 mm. La N-monopalmitoil-dietilentriamina que se obtiene aparece como una masa dura, de color ligeramente amarillo, que se disuelve limpiamente en ácido diluído.

10. Se mezclan bien 62.2 g de N-monopalmitoil-dietilentriamina (recién preparada) con 6.8 g de urea y se calienta el todo a temperatura de 140 a 145° en corriente de nitrógeno, con agitación, durante 2 a 2 1/2 horas. Durante la reacción se desprende de gas amoníaco. Se obtiene una masa dura, de color marfileño, la cual forma con ácido diluído soluciones claras y bien espumosas.

15. La titulación del producto de reacción con ácido perclórico, calculado a base de un peso molecular de 708, muestra con bastante exactitud la presencia de 2 átomos básicos aminoazoicos; esto corresponde a la fórmula presuntiva



Las soluciones del lactato en concentración de 1.5%, aplicadas a la piel 7 veces en el curso de 24 horas, no produce ningún efecto irritante.

E J E M P L O 2.

25. De acuerdo con los datos del Ejemplo 1, se condensa en xilol hirviendo, en presencia de ácido toluensulfónico, un mol de ácido de grasa de coco con 103 g (un mol) de dietilentriamina. La amida de dietilentriamina y ácido de grasa de coco es una pasta sólida, de tonalidad amarillenta. Se disuelve lim-



239488¹⁰

piamente en ácido diluido.

- 5. Se mezclan a continuación 120 g de la N-monocil-dietilentriamina antes descrita con 16 g de urea y se calienta el todo a temperatura de 140 a 145° con agitación y en corriente de nitrógeno durante un tiempo de 2 a 2 1/2 horas.

El producto de reacción, de la fórmula presuntiva



- 10. en la cual R significa el radical hidrocarburo del ácido de grasa de coco, es una pasta de tonalidad ligeramente amarillenta que con ácido diluido forma soluciones que dan buena espuma.

Las soluciones del lactato en concentraciones de 0.4%, aplicadas a la piel en el curso de 8 días, no producen ningún efecto irritante.

- 15. Para preparar un champú para el cabello se mezclan 9 g del producto de reacción que acabamos de describir y 9 g de un producto de condensación, soluble en agua, de un mol de dodecilmercaptán terciario con 8 a 10 moles de óxido de etileno (por ejemplo, el óxido de etileno cuyo punto de turbidez en una solución al 0.115% se halla alrededor de los 69°) y 79 g de agua.

EJEMPLO 3.

- 25. De acuerdo con los datos del ejemplo 1, se condensa en xilol hirviendo, en presencia de ácido toluensulfónico, un mol de ácido graso de coco con un mol (148 g) de N-oxietil-dietilentriamina. El producto de condensación es una masa de color amarillento y aspecto como el de la vaselina, que se disuelve en ácido acético diluido dando una solución clara.

2394880



5. A continuación se mezclan 0.2 mol (70 g) del producto de condensación antes mencionado con 0.1 mol (6 g) de urea y se calienta el todo a temperatura de 150 grados durante 3 horas, en corriente de nitrógeno y con agitación. El producto de reacción, que se origina acompañado de desprendimiento de amoníaco, se presenta como una masa clara, viscosa y de color pardo. Con ácido acético diluído da soluciones limpias, de buena espuma.

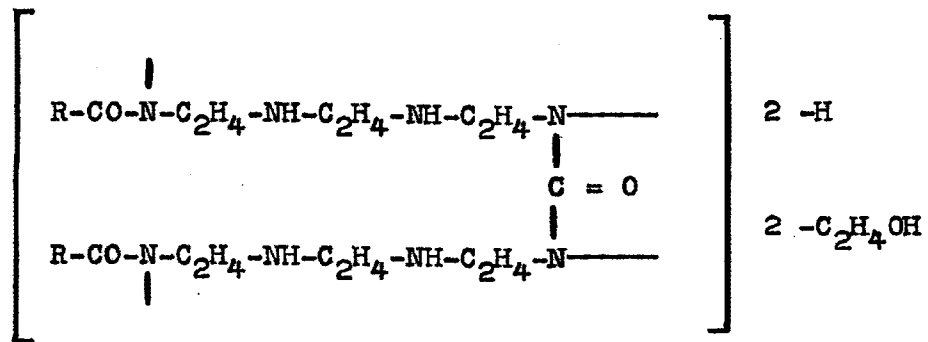
10. Una solución compuesta de 9 g del producto de reacción antes descrito, 9 g de un producto de condensación, soluble en agua, de un mol de dodecilmercaptán terciario con 8 a 10 moles de óxido de etileno (por ejemplo, el óxido de etileno cuyo punto de turbidez en una solución al 0.115% se halla alrededor de los 69°), 3 g de ácido láctico y 79 g de agua, todo ello mezclado, puede utilizarse como champú para el cabello.

15. E J E M P L O 4.

20. Se procede de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 3, pero en lugar del ácido de grasa de coco se emplean 272 g (un mol) de un ácido esteárico industrial y en lugar de la N-oxietil-dietilentriamina se emplean 190 g (un mol) de N-oxietil-trietilentetramina. Por este procedimiento se obtiene, después de la condensación con un poco más de 1/2 mol de urea, un producto sólido, amarillo claro y de aspecto céreo, el cual da con ácido acético diluído soluciones de buen poder espumante.

25. La titulación del producto de reacción con ácido perclórico en ácido acético glacinal, calculando en base a un peso molecular de 1008, muestra unos 4 grupos básicos amino; esto corresponde a la fórmula presuntiva

239488



(R = radical hidrocarburo del ácido esteárico industrial).

El producto de reacción puede emplearse para la preparación de un champú para el cabello en forma análoga a como se ha descrito en el Ejemplo 3.

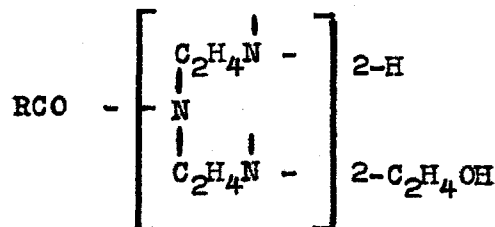
5. EJEMPLO 5.

De acuerdo con los datos del ejemplo 1, se condensan en xilol hirviendo, en presencia de 1% de ácido toluensulfónico (referido al ácido graso), 220 g (un mol) de ácido de grasa de coco con 192 g (un mol) de N,N'-dioxietil-dietilentríamina. Después de separar el xilol por destilación, se obtiene un aceite que se disuelve en ácido acético diluido dando una solución limpia.

10.

A continuación se mezclan 394 g (1 mol aproximadamente) del producto de acilación obtenido, al que se puede atribuir la fórmula

15.



con 75 g (1.25 mol) de urea y se calienta el todo a temperatura de 150° durante 15 horas, con agitación. Durante esta ope-

23948810



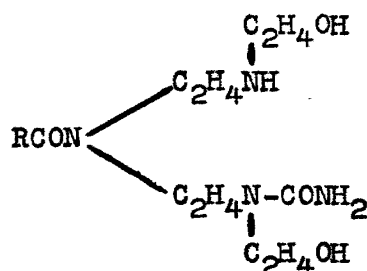
ración puede recogerse de la masa de fusión reaccionante, haciendo pasar gas nitrógeno y utilizando un colector de ácido sulfúrico, algo más de un mol de amoníaco.

En lugar de 75 g de urea se puede emplear también la mitad solamente, o bien el doble de dicha cantidad.

5.

En todos los casos se obtiene un producto de reacción básico que presenta una basicidad menor que el material de partida. En la condensación con 40 g, 75 g o 150 g de urea se hallan, al titular con ácido clorhídrico, 1.3 a 1.5 mol, 0.9 a 1.1 mol o bien 0.7 a 0.8 mol de grupos amino básicos, calculando a base de un peso molar promedio de 437 g; esto corresponde a una sustancia de la fórmula presuntiva

10.



(R = radical del ácido de grasa de coco).

15.

Con 150 g (2 1/2 moles) de urea pueden recogerse en un tiempo de reacción de 21 horas 1.9 moles de amoníaco con ácido; no obstante, según el análisis de titulación, referido al peso molar antes indicado de 437 g, existe una sustancia que aproximadamente sólo es monobásica.

20.

Con el producto de reacción que acaba de describirse, derivado de 1 mol de producto de acilación y 1.25 moles de urea, puede prepararse un champú de la siguiente composición:

Se mezcla entre sí, con ligero calentamiento, 9 g del producto de reacción, 6 g de ácido láctico al 90%, 10 g de un

239488⁰ E



producto de transformación, soluble en agua, derivado de un mol de dodecilmercaptán terciario con 8 a 12 moles de óxido de etileno, y 75 g de agua, formando una solución limpia.

5. Lavando con 2.7 cc de esta solución 10 g de lana cruda sucia homogénea que se ha humectado con 30 g de agua, se obtiene, después de dos lavados, una limpieza solamente moderada, acompañada de una producción de espuma que también es solamente moderada. El cabello humano, en cambio, con una cantidad de solución como la que se suele emplear ordinariamente, por ejemplo dos veces 5 cc, queda lavado en forma muy limpia y con producción, esta vez, de una gran cantidad de espuma. Esta espuma es de burbujitas finas y presenta una estabilidad muy buena. Además, no se observa el llamado efecto aglutinante, o encartonamiento del cabello al enjuagarlo con agua en el aclaramiento a que de ordinario se le somete después del lavado. La ausencia del efecto aglutinante puede demostrarse también in vitro con cabello que haya sido ensuciado artificialmente con cierta cantidad de ácido oleico, por ejemplo 3 o 10%. La intensidad del efecto aglutinante de una substancia cationactiva puede determinarse contando las veces que debe lavarse y enjuagarse con una determinada cantidad de un champú que contenga la substancia cationactiva en cuestión (por ejemplo, 5 cc de champú) el cabello ensuciado con 3 o 10% de ácido oleico (por ejemplo, 18 g), hasta que el cabello del ensayo no quede encartonado ni huela a ácido oleico.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por que-

30.

239488¹⁰



dar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

5. Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 41.537 del 11 de Enero de 1957, 52.647 del 14 de Noviembre de 1957 y 53.758 del 13 de Diciembre de 1957, existiendo en todas ellas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para la preparación de nuevas combinaciones cationactivas y provistas de grupos amido, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar con urea productos de acilación derivados de 1 mol de una poliamina y 1 mol de un ácido carboxílico alifático y de alto peso molecular, en especial un ácido con 12 a 18 átomos de carbono, o sus derivados funcionales, los cuales productos de acilación contengan de preferencia grupos oxialquilos, y en caso dado transformar los productos obtenidos en las correspondientes combinaciones de sales, por medio de reacción con ácidos o agentes cuaternantes.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un mol de urea con dos moles del producto de acilación derivado de un mol de ácido palmítico y un mol de dietilentriamina.



239488 10 E

- 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un mol de urea con dos moles del producto de acilación derivado de un mol de ácido de grasa de coco y un mol de dietilentriamina.
- 5. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un mol de urea con dos moles del producto de acilación derivado de un mol de ácido de grasa de coco y un mol de N-oxietildietilentriamina..
- 10. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un mol de urea con dos moles del producto de acilación derivado de un mol de ácido de grasa de coco y un mol de N-oxietiltrietilentetramina.
- 15. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un mol de urea con un mol del producto de acilación derivado de un mol de ácido de grasa de coco y un mol de N,N'-dioxietildietilentriamina.
- 20. 7. Procedimiento para la preparación de nuevas combinaciones cationactivas y provistas de grupos amido.
Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 de Enero de 1958

25. CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.

tr: sb
mr.