

Nº 361.164



361164

178

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>A-45</u>
SUBCLASE <u>D</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: UNILEVER N.V.  
Residencia: Museumpark 1, ROTTERDAM, (Holanda)  
Emunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE  
UN AGENTE ANTICASPA"  
Prioridad: de la solicitud de patente alemana nº  
U 14.489 IVd/12p (ahora 16 95 969.6)  
del 8 de Diciembre 1.967

mc/.



El presente invento se refiere a procedimientos para la preparación de agentes para el cuidado del cabello, y en particular agentes anti-caspa. El invento se refiere además a agentes anti-caspa preparados por tales procedimientos y a productos para el cuidado del cabello contentivos de tales agentes anti-caspa.

5

De acuerdo con el invento, se facilita un procedimiento para la preparación de un agente anti-caspa en el cual se hace reaccionar una escleroproteína o proteína fibrosa parcialmente degradada con un alquil o alquenil tiosulfato en un medio alcalino acuoso. El producto de reacción es un complejo formado entre la proteína degradada y el tiosulfato orgánico.

10

Se prefiere que el valor pH del medio alcalino acuoso sea aproximadamente de 8 a 10 en cuyos límites se obtiene un grado satisfactorio de reacción y el producto de degradación de la proteína y el tiosulfato orgánico son en extremo estables. El medio alcalino preferentemente empleado es una solución de amoníaco acuoso.

15

Con preferencia, el residuo orgánico del tiosulfato es un grupo alquilo o alquenilo no sustituido que posee 6 a 18 átomos de carbono. Ejemplos del tiosulfato orgánico empleado en el procedimiento del invento son las sales metálicas alcalino-térreas y de metal alcalino de hexil, octil, lauril, estearil y undecenil tiosulfato. Aun cuando la solubilidad de los tiosulfatos orgánicos en agua disminuye a medida que aumenta el largo de cadena del residuo orgánico, los tiosulfatos con un residuo orgánico que contenga por ejemplo 18 átomos de carbono son suficientemente solubles en agua a elevadas temperaturas, por ejemplo de 50 a 60°C. Pueden usarse mezclas de tiosulfatos orgánicos.

20

25

La reacción se lleva a cabo con preferencia a no más de aproximadamente 80°C, por encima de cuya temperatura el producto de reacción del complejo proteína-tiosulfato no es muy estable. Las tem-

30



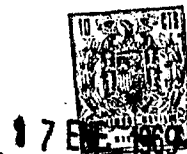
peraturas de reacción preferidas se hallan comprendidas en los límites aproximados de 40 a 80°C, ya que a temperatura más bajas son necesarios tiempos de reacción relativamente largos.

El tiempo necesario para la reacción dependerá, según se indica, de la temperatura a la cual se lleve a cabo la reacción, pero en general serán precisos tiempos de reacción superiores a 15 minutos. Se ha comprobado que un periodo de reacción de aproximadamente 2 horas resulta totalmente satisfactorio cuando se lleva a cabo el procedimiento a una temperatura de 45°C. A 20°C, pueden necesitarse tiempos de reacción de más de 16 horas.

Como quiera que se obtienen rendimientos bastantes bajos del complejo proteína degradada-tiosulfato orgánico cuando se usa una proporción en peso del tiosulfato orgánico a la proteína degradada de menos de 0,4 : 1, se recomienda el uso de proporciones superiores a ésta. Las proporciones preferidas se hallan comprendidas en los límites de 0,5 : 1 a 2 : 1, siendo en general no más ventajosas las cantidades en exceso de estos límites.

Después de la reacción, puede eliminarse por filtración cualquier material no disuelto. El exceso de sal de tiosulfato orgánico y material de proteína degradada de bajo peso molecular puede eliminarse mediante diálisis, con preferencia contra agua desmineralizada o destilada. La solución del complejo proteína degradada-tiosulfato orgánico obtenida por el procedimiento del invento puede usarse como tal, o tras evaporación parcial o completa.

Las escleroproteínas o proteínas fibrosas parcialmente degradadas usadas en el procedimiento del invento deben tener un peso medio molecular de 6.000 a 20.000. Las proteínas apropiadas de este tipo son, por ejemplo, queratina parcialmente degradada y fibroína de seda, siendo los materiales de proteína preferidos queratina cornea parcialmente degradada y pelos de puercos. La degradación de la materia prima proteinica



puede efectuarse por métodos generalmente conocidos tales como tratamiento con ácido concentrado o enzimas, o ambos.

El agente anti-caspa preparado de acuerdo con el invento puede incluirse en una variedad de productos para cuidado del cabello. Tales productos para cuidado del cabello pueden ser simplemente en forma de una loción anti-caspa acuosa o acuosa alcohólica o bien puede incluirse el agente anti-caspa en preparados para el aseo capilar tales como lociones capilares con base de agua en forma líquida, crema o gel, así como en champús, fijadores, acondicionadores y fortalecedores de cabello.

La cantidad de agente anti-caspa preparado de acuerdo con el invento incluido en los productos para cuidado del cabello variará según la naturaleza del producto. Para la mayoría de las formas de producto la cantidad de agente activo se hallará comprendida en los límites de 0,1 a 2,5% en peso del preparado capilar. Por ejemplo, ensayos clínicos han demostrado que las simples soluciones acuosas del ingrediente activo, en una concentración de 0,5% 0,37% y 0,25% en peso constituyen efectivas lociones anti-caspa. En el caso de un champú, se recomiendan mayores concentraciones tales como las que se hallan comprendidas en los límites de 2,5 a 15% en peso; por ejemplo niveles de 5% y 10% en un champú han mostrado ser efectivos contra la caspa en pruebas clínicas.

Los productos para cuidado del cabello según el invento, además de ser alcalinos pueden también ser neutrales o ácidos en carácter.

A continuación se ilustra el invento por medio de los siguientes ejemplos, de los cuales los ejemplos 1 a 3 y 7 ilustran el procedimiento de preparación del agente anti-caspa del invento, y los ejemplos 4 a 6 son formas ilustrativas de productos para cuidado del cabello que contienen el agente activo. En los ejemplos 4 a 6 los per-



centajes son en peso.

Ejemplo 1

5 Se extractaron 100 g. de raspaduras de cuerno en un aparato Soxhlet durante aproximadamente 72 horas con una mezcla de partes iguales de etanol y cloruro de metileno según describe JANISTYN, "Riechstoffe, Seifen, Kosmetika", 1950, vol. 1, pag. 226, y se lev-  
10 ron posteriormente con etanol aproximadamente a 60°C y finalmente con agua desmineralizada a 60°C. Mientras se hallaban todavía húmedas e hinchadas, fueron tratadas las raspaduras de cuerno con una solución de 4 g. de pepsina y 10 g. de ácido clorhídrico concentrado en 1,886 ml. de agua desmineralizada durante 8 horas a una temperatura de 40°C aproximadamente. Después de enfriadas y dejadas reposar durante varias horas, las raspaduras de cuerno fueron filtradas, lavadas con agua des-  
15 mineralizada hasta haber eliminado todo el ácido y finalmente secadas in vacuo.

A continuación se hirvieron las raspaduras secas en un condensador a reflujo en 1.500 ml. de ácido acético, agitando continuamente durante 30 horas. Tras enfriarse, se separó la materia no disuelta y se evaporó la solución clara de ácido acético hasta la sequedad.  
20 El residuo fue secado in vacuo y después pulverizado. El rendimiento fue de 81,8 g., el contenido en azufre de 2,07%.

6,4 g. del producto de degradación parcial de queratina preparado según se describe anteriormente fueron agitados durante 2 horas con 8 g. de lauril tiosulfato sódico en 100 ml. de agua y ajustados a un valor pH de 9 con solución de amoníaco a 45°C. Tras enfriarse, se separó la materia no disuelta. La solución clara fue dializada  
25 contra agua y la solución restante tras la diálisis evaporada in vacuo a 40°C.

El residuo después de la evaporación fue 7 g. de un polvo amarillento con un contenido de azufre de 8,43%.  
30



Una solución acuosa aproximadamente al 3% del polvo acidificado con ácido acético comenzó a separar a un valor pH de 3.

Ejemplo 2

5 Se trataron 10 g. de seda natural pura a temperatura ambiente con 30 ml. de ácido clorhídrico concentrado, con agitación ocasional, durante aproximadamente media hora. Después se añadieron 100 ml. de agua y se dejó reposar la mezcla de reacción durante 16 horas siendo finalmente ajustada a un valor pH de 3 con solución de sosa cáustica al 10%. El residuo fue filtrado, lavado dos veces con 10 100 ml., y una vez con 100 ml. de una solución al 5% de ácido clorhídrico, y después secado con sosa cáustica.

15 El producto secado fue disuelto en amoníaco acuoso. La solución fue filtrada a través de un trocador de iones fuertemente básico y el filtrado exento de cloruro fue evaporado in vacuo a 40°C hasta quedar seco.

1,4 g. del producto de degradación de fibroína de seda soluble en álcali, preparado según se describe anteriormente, fue agitado durante 2 horas con 1,75 g. de lauril tiosulfato sódico en 20 ml. de solución de amoníaco acuoso de un valor pH de 9 a 45°C. Después de 20 enfriada, se filtró la solución para retirar la materia no disuelta y se evaporó in vacuo a 40°C hasta quedar seca. El residuo fue 1,5 g. de un polvo blanco fácilmente soluble en agua, con un contenido en azufre de 7,91%.

25 Una solución acuosa aproximadamente al 3% del polvo acidificado con ácido acético comenzó a separar a un valor pH de 3,6.

Ejemplo 3

30 6 g. del producto de degradación parcial de queratina preparado según se describe en el ejemplo 1 fueron agitados durante 2 horas con 4,5 g. de 10-undecenil-1-tiosulfato en 150 ml. de amoníaco acuoso con un valor pH de 9 a 45°C. Tras enfriarse, fue separada



la solución de la materia no disuelta, dializada con agua desmineralizada, y la solución restante tras la diálisis fue evaporada in vacuo a 40°C hasta quedar seca.

5 El residuo fue 6,2 g. de un polvo amarillento pardusco con un contenido en azufre de 7,45%.

Una solución acuosa aproximadamente al 3% de este polvo acidificado con ácido acético comenzó a separar a un valor pH de 3,6 aproximadamente.

10 Los polvos amarillento a pardusco obtenidos según los ejemplos anteriores como residuo tras la evaporación son solubles en un medio acuoso y no solamente en una gama alcalina sino también en una gama neutral e incluso ácida hasta un valor pH comprendido entre 3 y 4. La separación solo comienza a valores pH menores de 3 a 4. En contraste con esto, los hidrolisatos de queratina parciales y otras proteínas  
15 parcialmente degradadas que no han reaccionado con tiosulfatos orgánicos son solamente solubles en la gama alcalina superior. En la mayoría de los casos, la separación comienza a valores pH inferiores a 9.

Ejemplo 4

20 El siguiente es un ejemplo de una loción anti-caspa. ‰

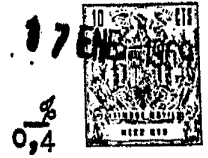
Complejo de lauriltiosulfato sódico y queratina	0,5
Etanol	20,0
Perfume	0,1
Agua	a 100,0

La mezcla tenía un valor pH de 6,5.

25 Ejemplo 5

El siguiente es un ejemplo de un champú anti-caspa. ‰

Complejo de lauriltiosulfato sódico y queratina	5,0
Monoetanolamina lauril sulfato	10,5
Isopropanolamida láurica	1,5
30 Formalina	0,075



Perfume		0,4
Agua	a	100,0

El producto tenia un valor pH de 8.

Ejemplo 6

5 El siguiente es un nuevo ejemplo de un champú anti-caspa.

Complejo de lauriltiosulfato sódico y queratina	5,0
Lauril éter sulfato	18,0
Monoetanolamida de ácido láurico	3,0
Distearato de etileno glicol	2,0
10 Acido esteárico	5,0
Sulfato de cinc	2,0
Formalina	0,1
Perfume	0,5
Agua	a 100,0

15 El valor pH del champú fue ajustado a 6,1.

En pruebas de sensibilización llevadas a cabo usando el complejo de lauriltiosulfato-sódico y queratina este material no produjo ningún efecto sensibilizador de la piel.

20 Se han observado mejores acondicionamiento y manejabilidad del cabello tras el uso de champús contentivos de la sustancia activa. Esta posee también propiedades activas en superficie.

Ejemplo 7

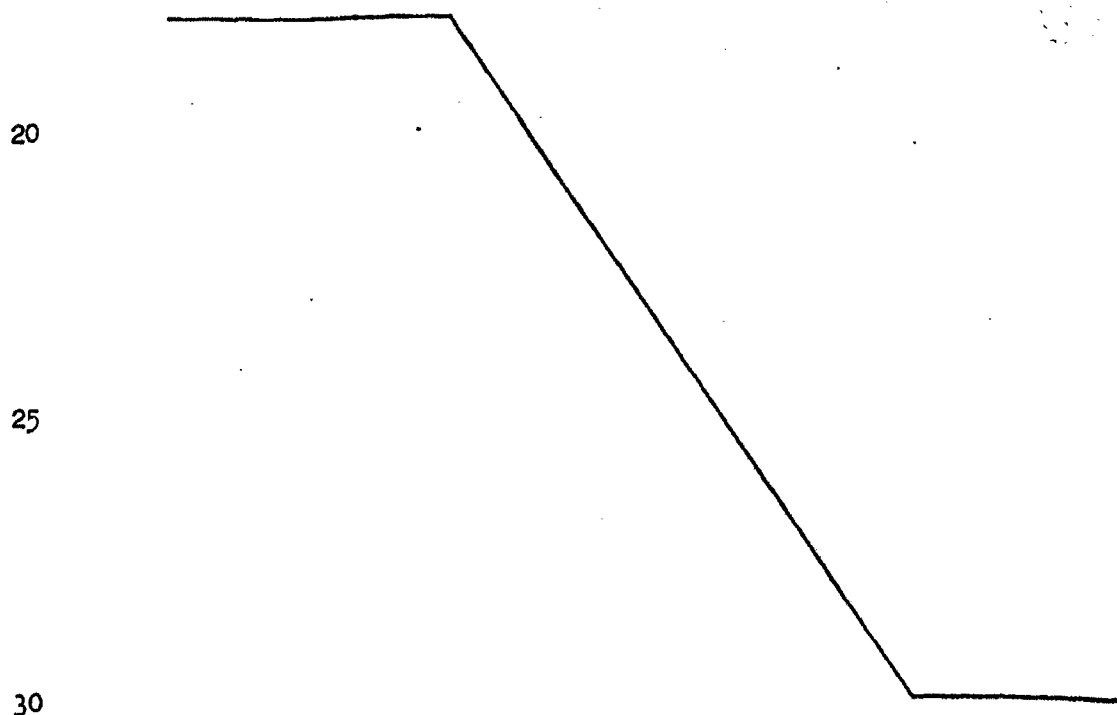
25 He aqui otro ejemplo del procedimiento de preparación del agente anti-caspa del invento, que utiliza como materia prima queratinosa cerdas de puerco.

30 Se desmenuzaron 5 kg. de cerdas de puercos purificadas y, sin más tratamiento, se sometieron a reflujo durante 30 horas con 20 kg. de ácido acético comercial (98 - 99 %). Se extrajeron 8 kg. del ácido acético por destilación y el residuo, que estaba aún líquido, se agitó con 20 litros de acetato etílico. El producto queratinoso



parcialmente degradado así precipitado fue lavado con 10 litros de acetato de etilo hasta quedar libre de ácido y lavado después otras tres veces utilizando cada vez 40 litros de agua. Se desecó después el precipitado hasta dar un producto de color pardo claro, en una cámara de desecación con lecho fluidizado a 60°C, y se molió en polvo mediante un molino a bolas. El producto fue de aproximadamente 2,8 kg. (Análisis: S = 5 %, N = 14 %, amino-N = 0,01 %).

Se tomaron 2 kg. del producto queratinoso parcialmente degradado preparado según se ha descrito y se agitaron durante 2 horas con 0,8 kg. de tiosulfato de laurilo sódico en 15 litros de agua, ajustándose a un valor pH 9 con solución amoniacal acuosa, a 45°C. Se dejó enfriar la mezcla a la temperatura ambiente, se extrajo la materia insoluble (la queratina no convertida y el exceso de tiosulfato laurílico sódico) por centrifugación y se desecó la solución por pulverización (temperatura de entrada de aire: 130°C; temperatura de salida de aire: 65°C). El producto fue de 2,1 kg. (Análisis: S = 7-10 %, Na = 1,5 %, N = 10-12 %).





REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la preparación de un agente anti-caspa en el cual se hace reaccionar una escleroproteína o proteína fibrosa parcialmente degradada con un alquil o alquenil tiosulfato en un medio acuoso alcalino.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el valor pH del medio alcalino es de aproximadamente 8 a 10.
3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual el medio alcalino es una solución acuosa de amoníaco.
- 10 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el residuo orgánico del tiosulfato es un grupo alquilo o alqueno no sustituido que posee de 6 a 18 átomos de carbono.
- 15 5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la reacción se lleva a cabo a una temperatura de no más de aproximadamente 80°C.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el cual la reacción se lleva a cabo a una temperatura aproximada de 40°C a 80°C.
- 20 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la proporción en peso del tiosulfato orgánico con respecto al material proteínico degradado es al menos de 0,4:1.
8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el cual dicha proporción en peso es de 0,4 : 1 a 2 : 1.
- 25 9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual después de la reacción cualesquiera excesos de tiosulfato y productos de degradación de bajo peso molecular son retirados de la mezcla de reacción mediante diálisis.
10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el cual se evapora la solución que queda después de la diálisis.
- 30 11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones



ciones anteriores, en el cual el material proteínico parcialmente degradado posee un peso medio molecular de 6.000 a 20.000.

5 12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el tiosulfato es lauril tiosulfato sódico.

13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el material proteínico es queratina de cuerno o cerdas de puerco.

10 14. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE ANTICASPA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en las presentes reivindicaciones que constan de tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 6 de diciembre de 1.968  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

15

20

25

30