

382046

22 JUN 1969



RECEIVED
CLASSIFICATION
CLASS. COS A-61
SUBCLASS E K

382046

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: WYANDOTTE CHEMICALS CORPORATION.

RESIDENCIA: 1609 Biddle Avenue, WYANDOTTE,

Michigan, USA.

ENUNCIADO: "UN METODO DE PREPARACION DE UN

GEL ACUOSO".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 845.510 del 28-7-69.

382046

22 JUL



1

El presente invento se refiere a la preparación de composiciones de geles acuosos. Más especialmente, se refiere a poliéter-poliololes como agentes de gelificación.

5

10

15

La preparación de geles acuosos para uso en aplicaciones farmacéuticas y cosméticas es muy conocida en la técnica. La técnica anterior enseña el uso de gomas, jabones metálicos y nitrocelulosa como agentes gelificantes. Por ejemplo, en la patente estadounidense 2.773.801 se describe el uso de gomas naturales y sintéticas y materiales gomosos como agentes gelificantes, en la patente estadounidense 3.101.300 y 3.101.301 se describe la combinación de aceite mineral, agua, una alcanolamida de ácido graso superior y un fosfato de éter poliglicólico alifático como ingredientes esenciales en un gel transparente y claro. En la patente estadounidense nº 3.342.569 se describe el uso de aceite mineral con una viscosidad de 120 segundos Saybolt y más, en combinación con agua, como geles transparentes y claros.

20

25

30

Se ha descubierto que los geles acuosos pueden ser preparados mezclando agua con un grupo específico de poliéter-poliololes. Los geles de este invento contienen alrededor del 10 al 50 % en peso del poliéter-poliol antes mencionado, siendo agua el resto de la composición. Las composiciones también pueden incluir ingredientes farmacéuticos o cosméticos adecuados, solubles y/o insolubles en agua. El poliéter-poliol utilizado en este invento es el producto de reacción preparado por copolimerización de una mezcla de un óxido de alquileo de bajo peso molecular y un óxido de α -olefina conteniendo de 14 a 20 átomos de carbono, con un compuesto hidrogenado activo de bajo peso molecular. La mez

382046

- 3 -

22



1 cla del agua y el poliéter-poliol generalmente se efectúa
dentro de un intervalo de temperatura comprendido entre
32° y 200°F (0° y 93°C), siendo la temperatura preferida de
60° a 160°F (15,5 a 71°C).

5 Por lo tanto, de acuerdo con el invento, se propor-
ciona una composición de gel acuoso que contiene de 10 a
50 partes en peso de un poliéter-poliol preparado por copo-
limerización de (1) una mezcla de (a) un óxido de alquileno
10 por óxido de etileno o una mezcla de óxido de etileno y un
óxido de alquileno de bajo peso molecular conteniendo de
3 a 4 átomos de carbono y (b) un óxido de α -olefina conte-
niendo de 14 a 20 átomos de carbono con (2) un alcohol po-
lihídrico de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hi-
15 droxilo y (B) de 90 a 50 partes en peso de agua aproxima-
mente.

En el sentido utilizado aquí, el término "gel" se
define como un coloide sólido o semisólido que contiene can-
tidades considerables de líquido, unido en una red coheren-
te que inmoviliza al líquido.

20 Los geles del presente invento tienen muchas aplica-
ciones en cosmética y farmacia. Estos geles son compatibles
con la mayoría de los ingredientes conocidos utilizados en
estas aplicaciones. Por ejemplo, los geles de este inven-
25 to pueden ser formulados con desodorantes y antiperspiran-
tes. Otras aplicaciones de los geles del presente invento
son ungüentos, cremas, espumas, lociones y bálsamos. Los
ejemplos presentados más adelante ilustran las formulacio-
nes farmacéuticas y cosméticas típicas pero no se pretende
30 que restrinjan indebidamente el uso de los geles de este



382046

22

1 invento.

5 Los poliéter-polioles que son utilizados en la práctica de este invento se preparan haciendo reaccionar óxido de etileno o una mezcla de óxido de etileno y otros óxidos de alquileno de bajo peso molecular y un óxido de α -olefina o una mezcla de óxidos de α -olefinas con compuestos hidrogenados activos de bajo peso molecular. La cantidad de óxido de alquileno de bajo peso molecular utilizada en la reacción varía de forma que el poliol resultante contenga 10 alrededor de 20 a 65 % en peso de óxido de etileno, ya se utilice el óxido de etileno por sí solo o en combinación con otros óxidos de alquileno de bajo peso molecular. La cantidad de óxido de α -olefina requerida será suficiente para reaccionar por lo menos con un hidrógeno activo del compuesto hidrogenado activo. Más específicamente, la cantidad 15 de óxido de α -olefina requerida estará comprendida aproximadamente entre 0,5 y 2,0 moles de óxido por grupo hidrógeno activo del compuesto hidrogenado activo. La copolimerización se efectúa en presencia de un catalizador básico en atmósfera inerte, a presión elevada y en un reactor adecuadamente calentado. La reacción puede efectuarse en presencia o ausencia 20 de un disolvente orgánico inerte.

25 Se ha encontrado que en la preparación de las formulaciones de gel del presente invento, no pueden utilizarse todos los poliéter-polioles que se preparan por copolimerización de óxidos de alquileno de bajo peso molecular y óxidos de α -olefinas con compuestos hidrogenados activos de bajo peso molecular. Más específicamente, se ha encontrado que el óxido de α -olefina debe contener como mínimo 14 átomos de 30 carbono y la cantidad de óxido de etileno copolimerizado con

382046

22 JUN 1954



1 el óxido de α -olefina debe ser suficiente para proporcionar
un polímero de carácter hidrófobo-hidrofílico equilibrado.
Se cree que el comportamiento de estos polímeros puede ser
explicado sobre la base de la formación de hidratos. Parece
5 que la porción hidrofílica del polímero atribuida al segmen
to que contiene el compuesto hidrogenado activo de bajo pe
so molecular, junto con el óxido de etileno polimerizado,
inmoviliza al agua. Sin embargo, los óxidos de α -olefinas con
menos de 14 átomos de carbono no presentan unas propiedades hidró
10 fobas suficientes para permitir la formación de geles. Ade
más, se ha encontrado que cuando se utilizan óxidos de α -ole
finas de 14 átomos de carbono y más, la hidrofiliidad debe
mantenerse dentro de ciertos límites de forma que no sean
perjudicadas las propiedades hidrófobas únicas. Por ejemplo,
15 una mayor hidrofiliidad del polímero dará lugar a un estre
chamiento del intervalo de gelificación. A medida que se
agregan al polímero más unidades de oxietileno, la porción
hidrofílica del polímero pierde su afinidad para inmovilizar
el agua y en este caso, el polímero resultante, en lugar de
20 reducir el intervalo de gelificación, no presenta caracterís
ticas de gelificación en absoluto. Así, se ha encontrado que
los compuestos derivados de los óxidos de α -olefina que con
tienen de 14 a 20 átomos de carbono no presentan propiedades
de gelificación si el contenido en oxietileno del polímero es
25 superior al 65 % del peso del polímero.

Los compuestos hidrogenados activos que se utilizan
en la preparación de estos políoles son los alcoholes poli
hídricos que contienen alrededor de 2 a 10 átomos de carbono
y de 2 a 6 grupos hidroxilo. Estos comprenden, por ejemplo,
30 los alcanoles, como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butano

382046

22



1 diol, 1,2-butanodiol, trimetilolpropano, glicerol, 2,3,5,6-
hexanotetrol, glucosa, sorbitol, pentaeritritol y simila-
res; alquenoles, como b-buteno-1,4-diol, 1,5-hexadieno-3,4-
diol, 2-hexeno-1,4,6-triol, 3-hepteno-1,2,6,7-tetrol y si-
5 milares; alquinoles, como 2-butino-1,4-diol, 2-hexino-1,4,
6-triol, 4-octino-1,2,7,8-tetrol y similares; alcoholes
oxialquilénicos como dietilenglicol, trietilenglicol, te-
traetilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

10 Los óxidos de α -olefinas que son utilizados en este
invento son los que contienen alrededor de 14 a 20 átomos
de carbono. Estos comprenden, por ejemplo, el óxido de te-
tradecileno, óxido de pentadecileno, óxido de hexadecile-
no, óxido de heptadecileno, óxido de octadecileno, óxido
de nonadecileno, óxido de eicosileno y sus mezclas.

15 Los óxidos de alquileno de bajo peso molecular que
se utilizan en la práctica de este invento son los óxidos
de alquileno que contienen de 2 a 4 átomos de carbono. Es-
tos comprenden, por ejemplo, el óxido de etileno, óxido
de 1,2-propileno, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2-bu-
20 tileno, óxido de 1,3-butileno, óxido de 1,4-butileno y
óxido de 2,3-butileno.

25 Las composiciones de gel acuoso del presente inven-
to también pueden contener ingredientes farmacéutica y cos-
méticamente activos. Los ingredientes farmacéuticamente
activos son, por ejemplo, agentes antifúngicos como hexe-
tidina, triacetina, mistatina, griseofulvina, ácido ben-
zoico y 8-hidroxiquinoleína; agentes anestésicos locales,
como hidrocioruro de benoxinato, hidrocioruro de amolenona
y sulfato de ciclometicaína; antibióticos, como succinato
30 sódico de cloranfenicol, sulfato de canamicina y sulfato

382046²²



1 de neomicina; agentes antibacterianos, como nitrofurazona
y sulfacetamida sódica; y escabicidas, como benzoato de
bencilo, n-etil-o-crotonotoluida y hexaclorociclohexano.
Los ingredientes cosméticamente activos son, por ejemplo,
5 tioglicolato amónico, útil en las cremas para ondulacio-
nes en frío, lanolina y lanolina etoxilada, útiles en las
cremas para manos, aceite mineral, útil en cremas hidratantes
y p-dimetilaminobenzoato de amino, útil en las cremas
preventivas de las quemaduras solares y similares.

10 De acuerdo con este invento, se prepara un gel mez-
clando alrededor de 10 a 50 partes en peso de un poliéter-
poliol como el descrito anteriormente en unas 90 a 50 par-
tes en peso de agua. También pueden agregarse otros aditi-
vos, como ingredientes farmacéutica y cosméticamente acti-
15 vos. En un método preferido, los geles se preparan mezclan-
do el poliéter-poliol con el agua a una temperatura compren-
dida entre 60 y 160°F (15,5 y 71°C). Cuando se añaden otros
ingredientes activos, los ingredientes se agregan al agua
y se mezclan íntimamente antes de la adición del poliéter-
20 poliol. La temperatura de la mezcla se lleva después a
60-160°F (15,5-71°C), formando con ello un gel que contiene
los ingredientes dispersados en su seno.

Considerando los siguientes ejemplos se consigue una
comprensión más amplia del invento. Sin embargo, debe enten-
25 derse que los ejemplos no están destinados a limitar inde-
bidamente el invento.

EJEMPLOS 1-8

Los siguientes ejemplos ilustran las propiedades de
gelificación de los poliéter-polios del presente invento.

30 En un vaso de precipitados de 100 ml se introducen

382046²² JUL



1 10 g de un poliéter-poliol. A este poliol se agrega agua hasta que se forma un gel. Se continúa agregando agua con agitación hasta que el gel se convierte de nuevo en un líquido.

5 En los ejemplos se utilizan los siguientes poliéter-poliololes:

10 POLIOL A - Este poliéter-poliol se prepara por reacción de 1 mol de glicerol, 1 mol de una mezcla de óxidos de α -olefinas de 15 a 18 átomos de carbono y 4,4 moles de óxido de etileno.

POLIOL B - Este poliéter-poliol se prepara por reacción de 1 mol de glicerol, 1 mol de una mezcla de óxidos de α -olefina de 15 a 18 átomos de carbono y 6,65 moles de óxido de etileno.

15 POLIOL C - Este poliéter-poliol se prepara por reacción de 1 mol de glicerol, 1 mol de óxido de octadecileno y 3 moles de óxido de etileno.

20 POLIOL D - Este poliéter-poliol se prepara por reacción de 1 mol de glicerol, 2 moles de un óxido de α -olefina de 15 a 18 átomos de carbono y 8 moles de óxido de etileno.

POLIOL E - Este poliéter-poliol se prepara por reacción de 1 mol de glicerol, 2 moles de óxido de tetradecileno y 3 moles de óxido de etileno.

25 POLIOL F - Este poliéter-poliol se prepara por reacción de 1 mol de 1,4-butanodiol, 1 mol de óxido de hexadecileno y 4 moles de óxido de etileno.

30 POLIOL G - Este poliéter-poliol se prepara por reacción de 1 mol de trimetilolpropano, 1 mol de un óxido de α -olefina de 15 a 18 átomos de carbono y 3 moles de una mez



1 cla de óxido de etileno y óxido de propileno. La mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno contiene 95 partes en peso de óxido de etileno y 5 partes en peso de óxido de propileno.

5 POLIOL H - Este poliéter-poliol se prepara por reacción de 1 mol de propilenglicol, 2 moles de óxido de eicosileno y 8 moles de óxido de etileno.

La siguiente Tabla I ilustra los intervalos de gelificación para los 8 poliéter-poliol antes mencionados del presente invento.

TABLA I

Ej.	Poliéter-Poliol	Intervalo de gelificación			
		Max.		Min.	
		Comienza la gelificación	Poliol % en peso	Reversión a líquido	Poliol % en peso
1	A	Agua ml 17	Poliol % en peso 37	Agua ml 50	Poliol % en peso 16,7
2	B	20	33	40	20
3	C	15	40	56	15
4	D	18,5	31	30	25
5	E	10	50	56	15
6	F	18,5	35	49	17
7	G	15	40	30	25
8	H	10	50	56	15

25 En la tabla anterior puede observarse que se forman geles en una mezcla de poliéter-poliol/agua cuando el poli-ol se encuentra en una concentración comprendida entre el 15 y el 50 % en peso.

30 Los ejemplos 9 a 12 dados a continuación constituyen aplicaciones prácticas de los geles. El procedimiento utili-

382046¹⁰

22 JUL



1 zado en la preparación de las formulaciones de los Ejemplos
10 a 12 es el mismo descrito en el Ejemplo 9.

EJEMPLO 9

5 Se prepara un gel opaco y cremoso que puede ser uti-
lizado como crema para la ondulación en frío. La formula-
ción contiene:

	<u>Partes en peso</u>
Poliol B	36,1
Tioglicolato amónico	10,7
10 Agua	<u>53,2</u>
	100,0

15 El gel se prepara disolviendo el tioglicolato amó-
nico en agua a la temperatura ambiente. Después se agrega
el poliol B a la mezcla. Se forma un gel con una firme con-
sistencia gelatinosa.

EJEMPLO 10

Se prepara un ungüento fungistático para el trata-
miento del pie de atleta, de la siguiente composición:

	<u>Partes en peso</u>
20 Poliol B	27,4
8-Hidroxiquinoleína	0,6
Agua	<u>72,0</u>
	100,0

EJEMPLO 11

25 Se prepara un gel opaco útil como preventivo de las
quemaduras solares, de la siguiente composición:

	<u>Partes en peso</u>
Poliol A	18,0
p-Dimetilaminobenzoato de amilo	2,0
30 Agua	<u>80,0</u>
	100,0

382046

122



EJEMPLO 12

Se prepara un gel transparente estable, útil como unguento antifúngico, de la siguiente composición:

1

Partes en peso

5

Poliol A	18,4
Acido benzoico	3,0
Agua	<u>78,6</u>
	100,0

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

10

15

20

25

30



382046

22 JUL 1970

REIVINDICACIONES

1

5

10

15

20

25

30

1. Un método de preparación de un gel acuoso por combinación de un poliol con agua, caracterizado por preparar un poliéter-poliol por copolimerización de (1) una mezcla de (a) un óxido de alquileo de bajo peso molecular seleccionado entre el grupo formado por óxido de etileno o una mezcla de óxido de etileno y un óxido de alquileo de bajo peso molecular conteniendo de 3 a 4 átomos de carbono y (b) un óxido de α -olefina conteniendo de 14 a 20 átomos de carbono con (2) un alcohol polihídrico de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo y combinar de 10 a 50 partes en peso de dicho poliol con 90 a 50 partes en peso de agua.

2. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado porque el óxido de α -olefina es óxido de tetradecileno, óxido de hexadecileno, óxido de octadecileno, óxido de eicosileno o una mezcla de óxidos de α -olefinas conteniendo de 15 a 18 átomos de carbono.

3. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el alcohol polihídrico es glicerol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, propilenglicol o etilenglicol.

4. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de óxido de α -olefina es de 0,5 a 2,0 moles de óxido de α -olefina por grupo hidroxilo del alcohol polihídrico y la cantidad de óxido de etileno es de 20 a 65 % del peso del poliéter-poliol.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO DE PREPARACION DE UN GEL ACUOSO".



382046

22 JU

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de trece páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 22 de julio de 1970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30