

28 MAR. 1974

424439

P.- 57.028

629/146

Int. Cl. C07D // A61K

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de L'OREAL

sociedad anónima francesa

establecida en 14, rue Royale, París 8<sup>o</sup>, Francia

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS BISUSTITUIDOS DE GLICERINA"

(Clase Internacional C07c, A61k)

22.3.74  
H.M.C.

- 1 -

El presente invento tiene por objeto nuevos derivados bisustituidos de glicerina y que tienen la particularidad de ser estables y líquidos a una temperatura inferior o igual a 30°C; el presente invento tiene igualmente por objeto el procedimiento de preparación de estos nuevos derivados y su utilización en cosmética.

Ya han sido propuestos, para diferentes aplicaciones, ciertos derivados aceitosos de glicerina y principalmente ciertos glicéridos. Sin embargo, estos compuestos son de difícil utilización porque presentan en su constitución química ciertas insaturaciones y, por consiguiente, tienen el inconveniente principal de oxidarse y así ponerse rancios. Habida cuenta de estas propiedades, no pueden utilizarse en ciertas formas de realización, en particular en composiciones cosméticas.

La sociedad solicitante, después de importantes investigaciones, acaba de observar, de forma sorprendente, que es posible obtener excelentes aceites que no presentan los inconvenientes de los aceites anteriormente conocidos cuando se utilizan ciertos derivados bisustituidos de la glicerina de constitución química completamente particular.

Los nuevos derivados bisustituidos de la

glicerina según el presente invento son, bien diéteres o diésteres, o bien éteres-ésteres de glicerina.

Como se ha indicado anteriormente, presentan la particularidad de ser líquidos a una temperatura inferior o igual a 30°C. Esta propiedad permite su utilización en diferentes campos, y en particular en el campo de la cosmética.

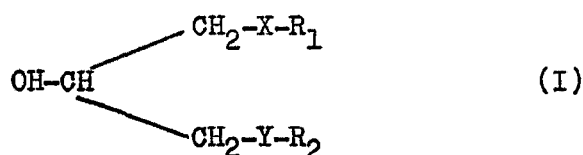
Estos nuevos derivados bisustituídos de la glicerina presentan además la ventaja de tener buenas propiedades solubilizantes y una excelente solubilidad en los disolventes usuales, así como en numerosos aceites frecuentemente utilizados principalmente en cosmética.

Por último estos nuevos derivados permiten una mejor distribución en el agua, propiedad particularmente interesante para ciertas aplicaciones y principalmente para la realización de aceites para baño.

Teniendo en cuenta el conjunto de estas propiedades de los nuevos derivados bisustituídos de la glicerina según la presente solicitud, estos pueden sustituir ventajosamente a los aceites naturales empleados hasta ahora principalmente en cosmética.

El presente invento por tanto tiene por

objeto nuevos derivados bisustituídos de la glicerina, líquidos a una temperatura inferior o igual a 30°C, así como las mezclas de estos nuevos derivados, estando caracterizados estos nuevos derivados porque responden a la fórmula general I siguiente:



en la cual:

X e Y idénticos o diferentes representan:

bien -O- o bien  $\begin{array}{c} \text{-O-C-} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

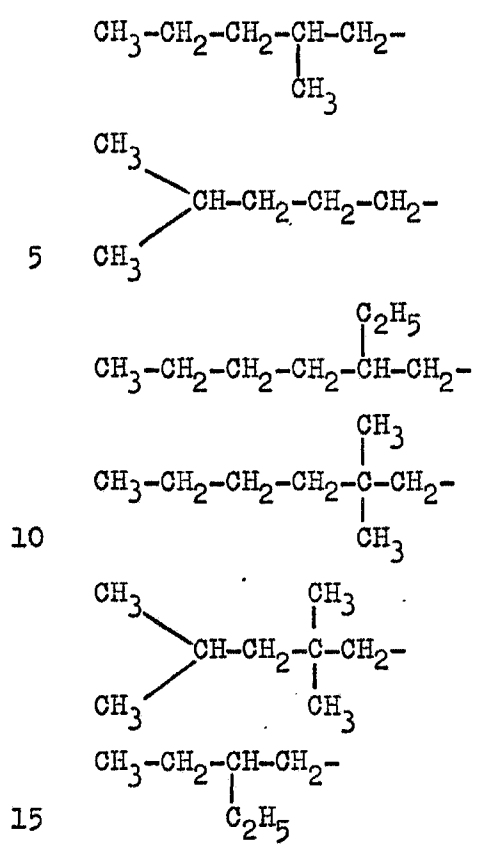
R<sub>1</sub> representa un radical alcoholo ramificado que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, siendo el número de carbonos en la ramificación de 1, 2 ó 3.

y R<sub>2</sub> representa un radical alcoholo lineal que tiene de 11 a 18 átomos de carbono.

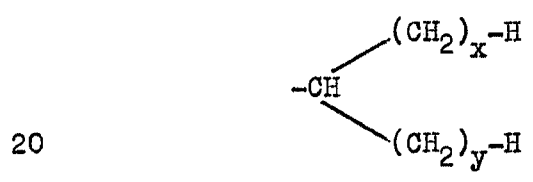
Como se puede observar de la fórmula general anteriormente mencionada estos nuevos derivados de la glicerina son compuestos asimétricos, siendo diferentes los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> de una misma molécula.

En efecto se ha observado que para obte-



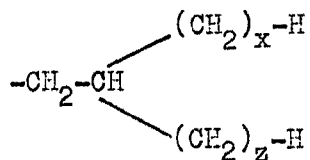


El sustituyente  $R_1$  puede representar principalmente bien un radical de fórmula



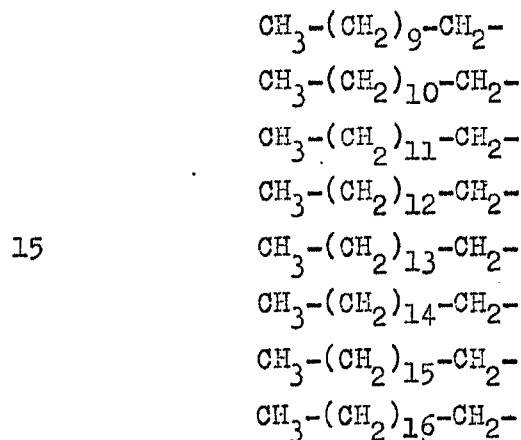
siendo x un número entero igual a 1, 2 ó 3,  
 siendo y un número entero que puede variar de 2 a 6 y tal que la suma (x + y) sea inferior o igual a 7 y superior o igual a 4,

25 o bien un radical de fórmula



estando x definido como anteriormente y  
 5 siendo z un número entero que puede variar de 2 a 5 y tal que la suma (x + z) sea inferior o igual a 6 y superior o igual a 3.

Según el presente invento, el radical R<sub>2</sub>  
 puede ser un radical tal como los representados a  
 10 continuación:



Entre los derivados bisustituídos de la  
 20 glicerina de fórmula (I) según el invento se pueden citar en particular:

- dodeciloxi-1-(etil-2)-hexiloxi-3-propanol-2;
- hexadeciloxi-1-(etil-2)-hexiloxi-3-propanol-2;
- octodeciloxi-1-(etil-2)-hexiloxi-3-propanol-2;
- 25 - dodecanoiloxi-1-(etil-2)-hexiloxi-3-propanol-2;





Se utiliza preferiblemente un exceso cuando se hace reaccionar un alcohol con los derivados glicidílicos, de forma que se limiten, sino se eviten, las reacciones secundarias que puedan ocurrir en el alcohol secundario después de la abertura del ciclo oxirano.

Cuando según el presente invento se hace reaccionar un ácido o un alcohol con ésteres o éteres de glicidilo de fórmula (II), la reacción se efectúa generalmente sin disolvente, a una temperatura del orden de 60 a 150°C y en presencia de catalizadores básicos en proporciones molares de 0,5 a 5% con relación al éster o éter de glicidilo.

El tiempo de reacción es del orden de 1 a 14 horas.

Los catalizadores básicos utilizables para realizar la abertura del ciclo de oxirano pueden ser aminas terciarias, tales como por ejemplo la trietilamina o N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina o incluso un alcoholato alcalino tal como metilato o etilato de sodio.

En el caso de la reacción de un alcohol con un éter o un éster de glicidilo, puede igualmente realizarse en presencia de catalizadores ácidos tales como los ácidos de Lewis como por ejemplo  $\text{BF}_3$

ó SnCl<sub>4</sub>.

Sin embargo en este caso la abertura del ciclo de oxirano no es totalmente unívoca y en consecuencia se forma cierta proporción de derivados de glicerina bisustituidos en la posición 1-2.

El invento tiene igualmente por objeto los productos obtenidos por el procedimiento descrito anteriormente, que contienen cierta proporción de derivados de glicerina bisustituidos en las posiciones 1 y 2, así como su utilización como aceites cosméticos lo mismo que los compuestos de fórmula I.

La presencia de estos productos secundarios de los cuales es difícil de determinar, aún aproximadamente, el contenido, no es sin embargo perjudicial para las propiedades de los derivados de glicerina según el presente invento. Estos productos secundarios en particular no tienen ninguna influencia particular marcada sobre la fluidez.

Para aislar de la mezcla reaccionante los derivados de glicerina según el invento se procede en primer lugar a uno o varios lavados con agua, después neutralización por medio de bases cuando se hace reaccionar un ácido, y luego después de secado bajo presión reducida, si se desea, se puede proceder

a una destilación molecular bajo un vacío del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  mm/Hg.

Los productos obtenidos se presentan en general a la temperatura ambiente de 18-25°C en forma de un aceite incoloro e inodoro de viscosidad a 25°C comprendida entre 10 cps y 100 cps (Viscosímetro con cilindros coaxiales).

Entre los diferentes alcoholes que se pueden hacer reaccionar con los éteres o ésteres de glicidilo, se pueden citar en particular: dodecanol, tetradecanol, hexadecanol, octadecanol, etil-2-butanol-1, metil-2 ó metil-4-pentanol-1, etil-2-hexanol, dimetil-2,2-hexanol-1, trimetil-2,2,4-pentanol-1 y etil-2-butanol.

Entre los diferentes ácidos que igualmente se pueden hacer reaccionar con los éteres y ésteres de glicidilo se pueden citar en particular: ácido laurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido etil-2-butanoico, ácido dimetil-2,2-butanoico, ácido metil-2-pentanoico, ácido dimetil-2,2-valérico, ácido etil-2-hexanoico, ácido etil-2-metil-2-caproico.

El presente invento además tiene por objeto la utilización como aceites cosméticos de los derivados bisustituídos de la glicerina tales como los

descritos anteriormente, o de sus mezclas para la realización de composiciones cosméticas.

El presente invento tiene principalmente por objeto la utilización como aceites cosméticos  
5 de derivados bisustituidos de la glicerina obtenidos según uno de los procedimientos de preparación mencionados anteriormente, y en particular el empleo de los derivados que se describen a continuación en los ejemplos 1 a 11.

10 Como es bien conocido, los aceites, sintéticos o naturales, entran en la realización de numerosas formulaciones cosméticas.

Cuando se examinan las diferentes formulaciones posibles, en efecto se observa que prácticamente todas contienen en mayor o menor grado al menos un aceite.  
15

Los nuevos derivados de la glicerina según el invento presentan la particularidad de ser líquidos a una temperatura inferior o igual a 30°C  
20 y poseer excelentes propiedades cosméticas, y se ha descubierto que constituyen compuestos de primera calidad utilizables como aceites cosméticos para la realización de numerosas formulaciones, entre las cuales se pueden citar, sin que esta enumeración sea  
25 limitativa: leches, cremas, emulsiones, diversos

productos de maquillaje tales como barras de labios y pinturas, champús, lacas, composiciones antitranspirantes y desodorantes, productos depilatorios, composiciones para baños, productos antisolares, productos capilares, etc...

Como se ha indicado anteriormente los derivados bisustituidos de la glicerina según el invento poseen el conjunto de propiedades generalmente requeridas para los aceites cosméticos pero algunas de estas propiedades son en este caso claramente superiores a las de los aceites cosméticos corrientemente utilizados.

En particular se aplican muy fácilmente sobre la piel penetrando en ella y dejando sobre la superficie una película no grasienta de gran poder hidrófobo; tienen excelentes propiedades solubilizantes lo que permite emplearlos como vehículos para diversos compuestos orgánicos tales como perfumes, colorantes, productos activos etc...; por último tienen muy buenas propiedades emolientes es decir principalmente suavizantes y lubricantes.

Teniendo en cuenta estas propiedades y las diversas ventajas se concibe pues que los derivados de la glicerina según el invento encuentren gran aplicación en cosmética.

El presente invento tiene igualmente por objeto las composiciones cosméticas realizadas a base de los derivados bisustituídos de la glicerina tales como los descritos anteriormente, y sus mezclas.

Las composiciones cosméticas según el invento son principalmente las realizadas a base de los derivados bisustituídos de la glicerina obtenidos según uno de los procedimientos de preparación descritos anteriormente, y en particular las composiciones realizadas a base de los derivados descritos a continuación en los ejemplos 1 a 11.

Los derivados de la glicerina según el invento son en general utilizados en las composiciones del invento a una concentración que puede variar en amplias proporciones, dado que depende del tipo de formulación; sin embargo generalmente está comprendida entre 0,5 y 60%, principalmente entre 1 y 50%, y preferiblemente de 5 a 50% con relación al peso total de la composición cosmética.

Pueden utilizarse bien solos, bien mezclados con otros aceites naturales o sintéticos o incluso mezclados con ceras.

Las composiciones según el invento contienen, además de los derivados bisustituídos de la

glicerina, ingredientes activos o excipientes utilizados de forma usual en las formulaciones anteriormente mencionadas, tales como tensioactivos, colorantes, perfumes, productos astringentes, productos que  
5 absorben los rayos ultravioleta, agentes conservadores, emulsionantes, agua, alcoholes, etc.

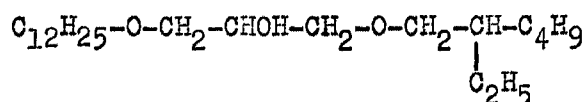
Estas composiciones se preparan según los métodos usuales y se ponen en forma propia para su utilización. Constituyen así principalmente barras  
10 de labios, barras desodorantes, barras de pintura de ojos, tubos o tarros de crema (cremas para la cara, para las manos, para el cuerpo, cremas depilatorias, cremas antisolares, cremas desmaquilladoras, cremas base de maquillaje, champús-cremas), frascos  
15 de composiciones fluidas tales como base de maquillaje fluidas, leche desmaquilladora, leche antisolar, aceites para baños, champús, o frascos aerosoles que contienen composiciones fluidas o espumas, etc.

20 Con el fin de hacer comprender mejor el invento se dan a continuación, como ilustración y sin ningún carácter limitativo, ejemplos de preparación de nuevos derivados bisustituidos de la glicerina según el invento así como diversos ejemplos  
25 de composiciones cosméticas.

## EJEMPLOS DE PREPARACION

### EJEMPLO 1:

Preparación del compuesto de fórmula siguiente:



5

A 744 g de dodecanol (4 moles), se añaden a 70°C bajo nitrógeno, 5,5 g de metilato de sodio en metanol (5,75 meq/g) y luego se calienta a 140-150°C eliminando el metanol.

10

A continuación se añaden durante 3 horas 186 g de etil-2-hexil-éter de glicidilo (1 mol) y se mantiene la temperatura y la agitación durante 5 horas más después de la adición. Se sigue la reacción por la desaparición del grupo epóxido.

15

Después de haber neutralizado con algunas gotas de ácido clorhídrico se lava 3 veces con 250 ml de agua a 90°C. Se seca por calentamiento bajo vacío parcial. Se destila el alcohol en exceso (0,05 mm/95°C) y luego el producto de reacción a 150 -

20

160°C bajo un vacío parcial de 0,05 a 0,1 mm de Hg.

Se obtienen así 233 g de un producto que tiene el aspecto de un aceite incoloro e inodoro cuya temperatura de licuefacción final es inferior a 0°C.

25

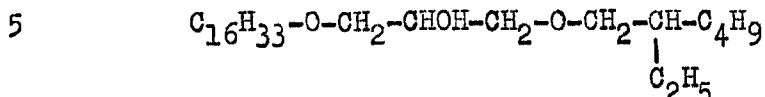
Índice de hidroxilo: 2,64 - 2,65 meq/g

$$n_D^{30} = 1,4450$$

Viscosidad a 25°C: 21 cps

EJEMPLO 2:

Preparación del compuesto de fórmula siguiente:



A 485 g de alcohol cetílico (2 moles), se añaden a 70°C, 12,5 g de metilato de sodio en metanol (4,75 meq/g) bajo atmósfera de nitrógeno. Se eleva la temperatura a 140-150°C eliminando el metanol y luego se añaden, gota a gota, 186 g de etil-2-hexil-éter de glicidilo (1 mol). Duración de la introducción: 3 horas. Se mantiene la temperatura a 140-150°C, durante 4 horas más.

15 Se controla el fin de la reacción por la desaparición de la función epóxido.

Después de haber neutralizado con algunas gotas de ácido clorhídrico se lava 3 veces con 250 ml de agua a 90°C.

20 A continuación se seca por calentamiento bajo vacío y se destila el alcohol cetílico en exceso (118-132°C bajo una presión de 0,05 mm de Hg).

A continuación el producto se purifica por destilación molecular a 160°C bajo  $10^{-3}$  mm de Hg después de un primer paso a 110°C para eliminar

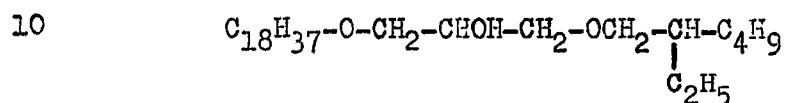
los productos volátiles.

Se obtiene un aceite incoloro e inodoro cuyas características son las siguientes:

- Temperatura de licuefacción final: 11-13°C
- Índice de hidroxilo 2,25 - 2,27 meq/g
- $n_D^{30} = 1,4485$
- Viscosidad: 33 cps a 25°C

EJEMPLO 3:

Preparación del compuesto de fórmula siguiente:



A 260 g de etil-2-hexanol (2 moles) se añade 1 ml de complejo acético de trifluoruro de boro (36% en ácido acético), y luego a 75°C gota a gota 150 g de estearil-éter de glicídilo (0,4 equivalentes de grupo epoxídico). Duración de la adición aproximadamente 2 horas.

El medio reaccionante se mantiene todavía a 75-80°C todavía durante 30 minutos después del fin de la adición. Se comprueba que la reacción está terminada por la desaparición casi total del índice de epóxido.

A continuación se lava el producto obtenido dos veces con 100 ml de agua a la temperatura de 80-85°C. Se deshidrata a continuación, y luego

se elimina el alcohol por destilación bajo vacío.

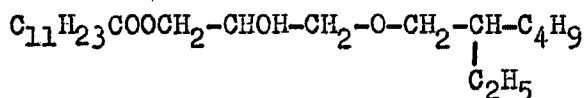
Por destilación molecular a la temperatura de  $105^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  mm.Hg, se obtiene un aceite incoloro e inodoro cuyas características son las siguientes:

- Índice de hidroxilo: 2,10 - 2,14 meq/g
- Temperatura de licuefacción final: 18-20°C
- Índice de refracción a 30°C:  $n_D^{30} = 1,4498$
- Viscosidad a 25°C: 38 cps

Este producto contiene mezclado cierta cantidad de diéteres 1-2.

EJEMPLO 4:

Preparación del compuesto de fórmula siguiente:



En un matraz de fondo redondo de 500 ml se calienta hasta fusión 100,5 g de ácido laurico (0,5 equivalentes en ácido) bajo atmósfera de nitrógeno y se añaden 4,5 g de metilato de sodio en metanol. A continuación se calienta a 125°C eliminando el metanol y se añaden durante 15 minutos 88,5 g (0,47 moles) de etil-2-hexil-éter de glicidilo. Se mantiene la temperatura durante 7 horas y se sigue la reacción por desaparición del índice de ácido. Al cabo de 7 horas el índice de reacción es del 95%.

Se neutraliza el ácido restante con metilato de sodio y se lava 3 veces con 100 ml de agua a 80°C. Para mejorar la decantación, se añaden 25 ml de alcohol isopropílico.

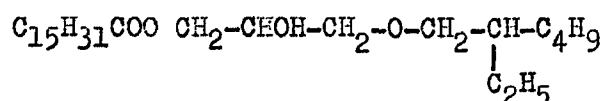
5 La fase orgánica se seca a continuación a 100°C bajo 15 mm de Hg.

El producto se purifica por destilación molecular a la temperatura de 135°C. Se obtiene un aceite incoloro e inodoro cuya temperatura de licue-  
10 fación final es inferior a 0°C.

- Índice de hidroxilo 2,52 - 2,53 meq/g
- Índice de saponificación 2,5 meq/g
- $n_D^{30} = 1,4473$
- Viscosidad a 25°C: 31 cps.

15 EJEMPLO 5:

Preparación del compuesto de fórmula siguiente:



A 254 g de ácido palmítico fundido (1 mol)  
20 se añaden 4 g de metilato de sodio en metanol bajo atmósfera de nitrógeno. Se calienta a la temperatura de 110-120°C eliminando el metanol, y después se añade gota a gota 182 g de etil-2-hexil-éter de glicidilo (0,98 mol) en 30 minutos. A continuación se  
25 calienta durante 10 horas a 120°C alcanzándose al

cabo de dicho tiempo un índice de reacción de 98%.

Se neutraliza el exceso de ácido con metilato de sodio y se lava dos veces con 250 ml de agua a 85°C. A lo largo del primer lavado se añaden  
5 25 a 30 ml de alcohol isopropílico para mejorar la decantación.

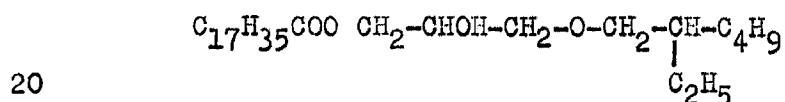
Después de eliminación de materias volátiles, se purifica el producto por destilación molecular a  $10^{-3}$  mm de Hg y a la temperatura de 170°C.

10 Se obtiene así un aceite incoloro e inodoro cuyas características son las siguientes:

- Índice de hidroxilo 2,18 - 2,20 meq/g
- Índice de saponificación 2,1 meq/g
- Temperatura de licuefacción final 14°C
- 15 - Índice de refracción a 30°C  $n_D^{30} = 1,4502$
- Viscosidad a 25°C: 47 cps.

EJEMPLO 6:

Preparación del compuesto de fórmula siguiente:



A 548 g de ácido esteárico fundido (2 equivalentes de ácido) se añade bajo atmósfera de nitrógeno, 10,5 g de líquido de tratamiento metanólico de metilato de sodio. Se calienta a 125°C eliminando  
25 el metanol y se añaden gota a gota durante 2 ho-

ras 360 g (1,94 moles) de etil-2-hexil-éter de glicidilo.

Después de 4 horas de calentamiento suplementario a 125-130°C se alcanza un índice de reacción de 97%. Se neutraliza el ácido en exceso con metilato de sodio y se lava 3 veces con 300 ml de agua a 90°C. Si es necesario se añaden 20 a 30 ml de alcohol isopropílico para favorecer la decantación.

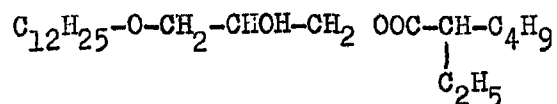
10 Como en los ejemplos precedentes, se purifica el producto por destilación molecular a  $10^{-3}$  mm de Hg y a la temperatura de 195°C.

Se obtiene un aceite teñido muy ligeramente cuya temperatura de licuefacción final es de 22°C.

- 15
- Índice de hidroxilo: 1,98 meq/g
  - Índice de saponificación: 2,2 meq/g
  - $n_D^{30} = 1,4502$
  - Viscosidad a 25°C: 43 cps

EJEMPLO 7:

20 Preparación del compuesto de fórmula siguiente:



A 29,3 g de ácido etil-2-hexanoico (0,2 equivalente de ácido) se añaden, bajo nitrógeno, 4 meq de Me ONa en metanol (0,77 g). Se calienta a

25

130-140°C y se añade gota a gota durante 1 hora 51,5 g de éter dodecilglicídico (0,2 equivalente en epóxido). Después de 8 h 30 minutos de calentamiento a 130-140°C el índice de reacción es de 97%.

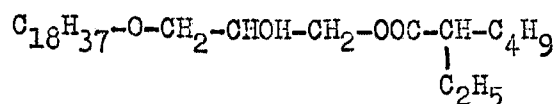
5 Como en los ejemplos precedentes, después de lavado se purifica por destilación molecular a la temperatura de 125°C.

Se obtiene así un aceite incoloro e inodoro.

- 10 - Temperatura de licuefacción final inferior a 0°C  
-  $n_D^{30} = 1,4461$   
- Viscosidad (25°C): 35 cps  
- Índice de hidroxilo: 2,57 meq/g  
15 - Índice de saponificación: 2,6 meq/g

#### EJEMPLO 8

Preparación del compuesto de fórmula siguiente:



20 A 45 g de ácido etil-2-hexanoico (0,305 equivalente de ácido) se añaden 1,1 g de líquido de tratamiento metanólico de metilato de sodio (6 meq). Se calienta a 125°C y luego se añaden durante 45 minutos 107 g de estearil-éter de glicídilo (0,3 .  
25 equivalente de epóxido). Después de 11 horas de ca-

lentamiento a 125°C, el índice de reacción es del 96%.

Se neutraliza el ácido que no ha reaccionado con metilato de sodio y se lava 3 veces con  
5 200 ml de agua a 85-90°C.

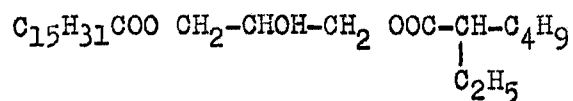
Se deshidrata por calentamiento bajo vacío parcial de una trompa de agua y se termina con una destilación molecular (a la temperatura de 160°C).

Se obtiene un producto blanco incoloro e  
10 inodoro cuya temperatura de licuefacción final es de 23°C.

- Índice de hidroxilo: 2,16 meq/g
- Índice de saponificación: 2,12 meq/g
- Viscosidad (25°C): 57 cps

15 EJEMPLO 9 :

Preparación del compuesto de fórmula siguiente:



A 21,3 g de ácido etil-2-hexanoico (0,145  
20 equivalente de ácido) se añade 0,5 g de líquido de tratamiento metanólico de metilato de sodio y luego a 135-140°C durante 30 minutos, 50 g de hexadecanoato de glicidilo (0,142 equivalente en epóxido).

Después de 2 h 30 minutos de calentamiento  
25 to a la misma temperatura el índice de reacción es

de 97%. Como se hizo anteriormente el ácido en exceso se neutraliza y la fase orgánica se lava con agua caliente.

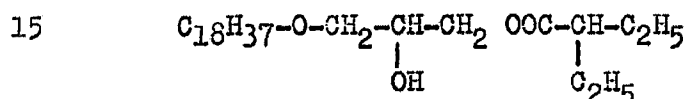
Se termina con purificación por destilación molecular a la temperatura de 170°C a  $10^{-3}$  mm Hg.

Así se obtiene un aceite incoloro e inodoro.

- Temperatura de licuefacción final: 9-10°C
- Índice de hidroxilo: 2,2 meq/g
- Índice de saponificación: 4 meq/g
- $n_D^{30} = 1,4503$
- Viscosidad (25°C): 71 cps

#### EJEMPLO 10:

Preparación del compuesto de fórmula siguiente:



A 25 g de ácido etil-2-butírico (0,21 moles) se añaden 1,1 g de líquido de tratamiento metálico de metilato de sodio y se calienta bajo corriente de nitrógeno hasta la temperatura de 130°C.

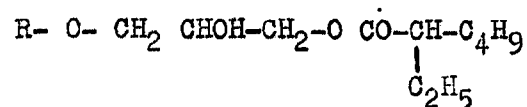
A continuación se añaden gota a gota 75 g de estearil-éter de glicidilo (0,21 mol) en 30 minutos y se mantiene el calentamiento durante 5 horas. Se neutraliza el ácido restante y se lava 3 veces con 150 ml de agua.

Se seca bajo vacío parcial y se purifica por destilación molecular a la temperatura de 160°C. Así se obtiene un producto incoloro e inodoro cuya temperatura de licuefacción final es de 25-26°C.

- 5
- Índice de hidroxilo: 2,27 meq/g
  - Índice de saponificación: 2,25 meq/g
  - $n_D^{30} = 1,4498$
  - Viscosidad (30°C): 39 cps

EJEMPLO 11:

10 Preparación del compuesto de fórmula siguiente:



R : mezcla de  $C_{12}H_{25}$  y  $C_{14}H_{29}$

15 A 58,6 g de ácido etil-2-hexanoico se añaden 0,44 g de metilato de sodio en polvo. Se calienta a 130°C bajo atmósfera de nitrógeno en polvo y se añaden en 35 minutos 117,6 g de mezcla de dodecil y tetradecil-éter de glicídilo comercializado por Procter and Gamble con el nombre de "Epoxyde 8"

20 (aproximadamente 75% de dodecilo - 25% de tetradecilo). Se mantiene la temperatura entre 130 y 140°C durante 9 a 10 horas.

A continuación se lava 3 veces con 250 ml de agua después de neutralizar el ácido que no ha reaccionado con una solución acuosa de sosa al 2%.

25

El producto obtenido se deshidrata por calentamiento bajo vacío parcial y luego se purifica por destilación molecular después de una primera purificación a 100°C para eliminar las materias volátiles. Se destila el producto a la temperatura de 145°C bajo un vacío de  $10^{-3}$  mm de mercurio.

Así se obtiene un aceite incoloro cuyas características son las siguientes:

- 10 - Temperatura de licuefacción final inferior a -10°C
- Viscosidad a 25°C: 35 cps
- $n_D^{30} = 1,44732$
- Índice de saponificación: 2,44 - 2,49 meq/g
- Índice de hidroxilo: 2,41 - 2,42 meq/g

15 EJEMPLOS DE COMPOSICION COSMETICA

EJEMPLO I

Se prepara según el invento una crema de día mezclando los ingredientes siguientes:

- Alcohol estearílico oxietilénico (10 OE) . . . 4 g
- 20 - Diestearato de glicerina . . . . . 1 g
- Alcohol cetílico . . . . . 1,2 g
- Estearato de glicerina . . . . . 2 g
- Acido esteárico . . . . . 0,5 g
- Compuesto obtenido según el Ej. 5 . . . . .16 g
- 25 - Polímero carboxivinílico (vendido por

	la Sté Goodrich con el nombre	
	de Carbopol 940) . . . . .	0,3 g
	- Trietanolamina . . . . .	0,3 g
	- p-hidroxibenzoato de metilo . . . . .	0,3 g
5	- Perfume . . . . .	0,5 g
	- Agua c.s.p. . . . .	100 g

EJEMPLO II

Se prepara según el invento una leche desmaquilladora mezclando los ingredientes siguientes:

10	- Compuesto obtenido según el Ej. 7 . . . . .	5 g
	- Aceite de Vaselina . . . . .	5 g
	- Palmitato de isopropilo . . . . .	5 g
	- Acido esteárico . . . . .	1,4 g
	- Trietanolamina . . . . .	0,7 g
15	- Estearato de glicerina . . . . .	2 g
	- Polímero carboxivinílico (vendido por	
	la Sté Goodrich con el nombre de	
	Carbopol 941) . . . . .	0,25 g
	- p-hidroxibenzoato de metilo . . . . .	0,3 g
20	- Agua c.s.p. . . . .	100 g

EJEMPLO III

Se prepara según el invento un aceite para baño emulsionable mezclando los ingredientes siguientes:

25	- Compuesto obtenido según el Ej. 3 . . . . .	25 g
----	---	------

	- Isoestearato de poliglicerina . . . . .	10 g
	- Aceite de almendra dulce . . . . .	20 g
	- Palmitato de isopropilo . . . . .	10 g
	- Alcohol estearílico oxietilénico (10 OE)	30 g
5	- 2 y 3-terc-butyl-hidroxi-4-anisol . . .	0,1 g
	- Perfume . . . . .	} 4,9 g
	- Colorante . . . . .	

Después de mezclar se calienta el conjunto a una temperatura inferior a 50°C hasta homogeneización total.

EJEMPLO IV                      CREMA DE NOCHE

Se preparó una crema según la fórmula siguiente:

	Tween 60 Polysorbate (Atlas Chemical)	2,0 g
15	Alcohol cetílico . . . . .	1,5 "
	Compuesto del ejemplo 6 . . . . .	40,0 "
	Alcohol estearílico . . . . .	1,5 "
	Carbopol 940 . . . . .	0,4 "
	Trietanolamina . . . . .	0,4 "
20	Parahidroxibenzoato de metilo . . .	0,3 "
	Agua desmineralizada estéril . . . .	53,9 "
		<hr/>
		100,0 g

EJEMPLO V                      CREMA PARA DESMAQUILLAR

25                      Se prepara una crema según la fórmula siguiente:

	Acido esteárico . . . . .	10,0 g
	Trietanolamina . . . . .	2,5 g
	Alcohol cetílico . . . . .	2,5 g
	Compuesto del ejemplo 8 . . . . .	35,0 g
5	Parahidroxibenzoato de metilo . . . . .	0,3 g
	Agua desmineralizada estéril . . . . .	49,7 g
		<hr/>
		100,0 g

EJEMPLO VI                      CREMA CORPORAL

10            Se preparó una crema según la fórmula siguiente:

	Acido esteárico . . . . .	3,0 g
	Trietanolamina . . . . .	1,7 g
	Alcohol cetílico . . . . .	0,5 g
	Carbopol 941 . . . . .	0,2 g
15	Parahidroxibenzoato de metilo . . . . .	0,3 g
	Compuesto del ejemplo 11 . . . . .	12,0 g
	Agua desmineralizada estéril . . . . .	82,3 g
		<hr/>
		100,0 g

20            EJEMPLO VII                      CREMA DE DIA

Se preparó una crema según la fórmula siguiente:

	Brij 56 Eter de alcohol graso polie toxilado (Atlas Chemical) . . . . .	2,0 g
	Alcohol cetílico . . . . .	1,5 g
25	Compuesto del ejemplo 1 . . . . .	24,0 g

	Carbopol 941 . . . . .	0,4 g
	Trietanolamina . . . . .	0,4 g
	Para-hidroxibenzoato de metilo . . . . .	0,3 g
	Agua desmineralizada estéril . . . . .	71,4 g
5		<hr/> 100,0 g

EJEMPLO VIII      PINTURA DE OJOS EN BARRA

Se preparó una barra según la fórmula siguiente:

	Ozokerita . . . . .	35 g
	Vaselina . . . . .	6 g
10	Lanolina . . . . .	12 g
	Compuesto del ejemplo 1 . . . . .	46,95 g
	B.H.T (2,6-di-terc-butyl-p-cresol). . . . .	0,05 g
		<hr/> 100,00 g

EJEMPLO IX      MAQUILLAJE PARA PIELS GRASAS

15

Se prepara un maquillaje según la fórmula siguiente:

	Estearato de isopropilo . . . . .	29 g
	Compuesto del ejemplo 3 . . . . .	34 g
20	Monoestearato de glicerina . . . . .	30 g
	Caolin . . . . .	2 g
	Dióxido de titanio . . . . .	3,5 g
	Oxido de hierro . . . . .	1,5 g
25		<hr/> 100,0 g

EJEMPLO X                      BASE DE MAQUILLAJE CREMA

Se prepara una base de maquillaje según la fórmula siguiente:

	Estearato de polietilenglicol . . . . .	0,9 g
5	Estearato de glicerina a. e. . . . .	5 "
	Aceite de vaselina . . . . .	8 "
	Compuesto del ejemplo 3 . . . . .	13 "
	Lanolato de isopropilo . . . . .	6 "
	Alcohol cetílico . . . . .	2,2 "
10	Parahidroxibenzoato de metilo . . . . .	0,3 "
	Agua desmineralizada c.s. para . . . . .	100 "
		<hr/>
		100 "

Además:

15	Oxido de titanio	} c.s. según los colores deseados.
	Oxido de hierro	
	y Caolín	

EJEMPLO XI                      BASE DE MAQUILLAJE FLUIDA

Se preparó una base de maquillaje según la fórmula siguiente:

	Acido esteárico . . . . .	4,6 g
	Aceite de vaselina . . . . .	5 "
	Alcohol cetílico . . . . .	0,5 "
	Compuesto del ejemplo 11 . . . . .	18 "
25	Trietanolamina . . . . .	1,8 "

Bentonita . . . . .	2	g
Parahidroxibenzoato de metilo . . . . .	0,3	g
Agua desmineralizada c.s. para . . . . .	100	
		<hr/>
	100	g

5

Además:

Oxido de titanio	}	c.s. según los colores deseados
Caolín y óxidos de hierro		

EJEMPLO XII      BARRAS DE LABIOS GRASAS

10      Se prepara una barra de labios según la fórmula siguiente:

	Ozokerita . . . . .	13	g
	Aceite de ricino . . . . .	35	"
	Lanolina hidrogenada . . . . .	5	"
15	Aceite de palma hidrogenada . . . . .	5	"
	Alcohol oleico . . . . .	5	"
	Compuesto del ejemplo 11 . . . . .	21,75	"
	Lanolato de isopropilo . . . . .	10	"
	Lanolina líquida . . . . .	5	"
20	B.H.T. (2,6-di-terc-butyl-p-cresol)	0,1	"
	Parahidroxibenzoato de metilo . . . . .	0,15	"
			<hr/>
		100	"

Además:

25

Colorantes  
 Oxido de titanio  
 Agentes anacarantes

} c.s. según los colores  
 deseados.

EJEMPLO XIII BARRAS DE LABIOS SEMI-CRASAS

5 Se preparó una barra de labios según la fórmula siguiente:

	Ozokerita . . . . .	22	g
	Lanolina líquida . . . . .	15	"
	Aceite de ricino . . . . .	22	"
10	Alcohol oleico . . . . .	10	"
	Compuesto del ejemplo 2 . . . . .	30,75	"
	. . . B.H.T . . . . .	0,1	"
	Parahidroxibenzoato de metilo . . .	0,15	"
		<hr/>	
		100	"

15

Además:

Colorantes  
 Oxido de titanio  
 Agentes anacarantes

} c.s. según los colores  
 deseados

20 EJEMPLO XIV BASE DE MAQUILLAJE CREMA

Se preparó una base de maquillaje según la fórmula siguiente:

	Cera de abejas . . . . .	9	g
	Alcohol cetílico . . . . .	1	g
25	Cetilfosfato de dietanolamina . . . .	0,5	g

	Aceite de vaselina . . . . .	10 g
	Compuesto del ejemplo 2 . . . . .	10 g
	Dórax . . . . .	0,8 g
	Parahidroxibenzoato de metilo . . . . .	0,3 g
5	Agua desmineralizada c.s. para . . . . .	100
		100 g

Además:

	Oxido de titanio	} c.s. según los co-
10	Caolín y óxidos de hierro	

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Luxemburgo, el 22 de Marzo de 1973, bajo el Nº 67263, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

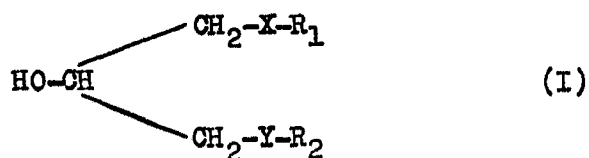
20 REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes.

tes:

1ª.- Procedimiento de preparación de nuevos derivados bisustituídos de glicerina que son líquidos a una temperatura inferior o igual a 30°C y responden a la fórmula general siguiente:

5



10

en la cual: X e Y idénticos o diferentes representan bien -O-, o bien  $\text{-O-C-}$   $\text{R}_1$  representa un radical alco-



15

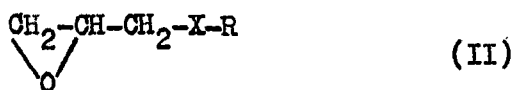
hilo ramificado que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, siendo el número de carbonos de la ramificación de 1, 2 ó 3, y  $\text{R}_2$  representa un radical alcoholilo lineal que tiene de 11 a 18 átomos de carbono, así como de sus mezclas, caracterizado principalmente porque se hace reaccionar un compuesto de fórmula: H-Y-R' en la cual R' representa  $\text{R}_1$  ó  $\text{R}_2$ , teniendo  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  el mismo significado que antes, y H-Y representa HO- o HO-C-, en presen-

20



cia de un derivado de glicidilo que corresponde a la fórmula siguiente:

25

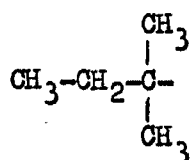
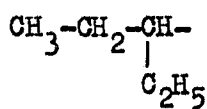


en la cual: R representa bien  $R_1$  cuando R' representa  $R_2$  o bien  $R_2$  cuando R' representa  $R_1$  y X representa bien -O- o bien  $\begin{array}{c} \text{-O-C-} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ .

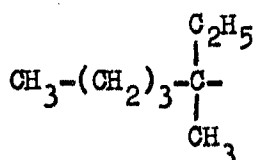
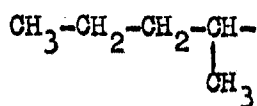
5

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el radical  $R_1$  corresponde a uno de los radicales siguientes:

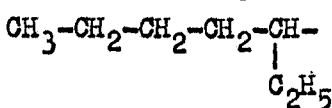
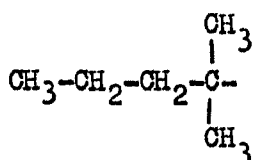
10



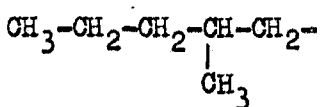
15

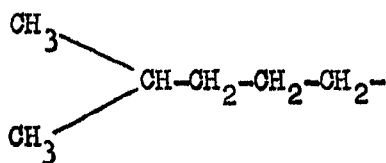


20

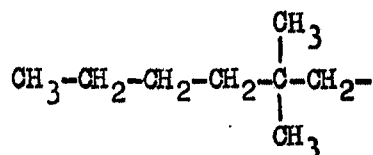
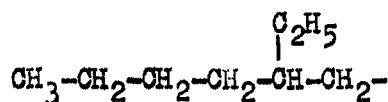


25

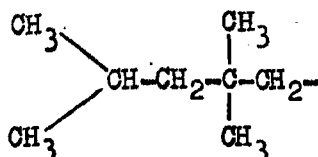




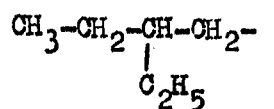
5



10



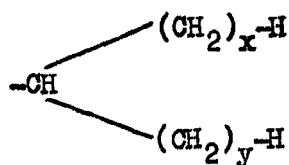
y



3ª.- Procedimiento según la reivindicación

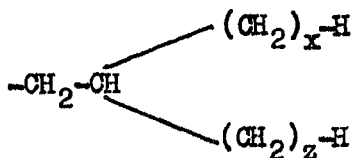
1ª, caracterizado porque el sustituyente  $R_1$  representa bien un radical de fórmula

15



siendo  $x$  un número entero igual a 1, 2 ó 3, y siendo  $y$  un número entero que puede variar de 2 a 6 tal que la suma ( $x + y$ ) sea inferior o igual a 7 y superior o igual a 4, o bien un radical de fórmula

20

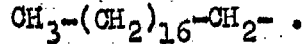
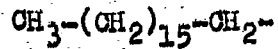
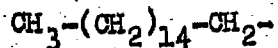
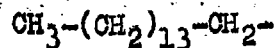
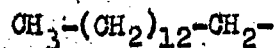
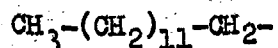
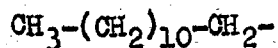
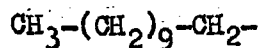


25

estando  $x$  definido como anteriormente y siendo  $z$  un nú

mero entero que puede variar de 2 a 5 y tal que la suma (x + z) sea bien inferior o igual a 6 y superior o igual a 3.

5 4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el radical R<sub>2</sub> corresponde a uno de los radicales siguientes:



5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque los compuestos obtenidos tienen una viscosidad comprendida entre 10 cps y 100 cps a 25°C.

20 6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la cantidad del compuesto de fórmula H-Y-R' está comprendida entre la cantidad estequiométrica y 10 veces esta cantidad.

25 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de

las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 60 y 150°C.

5 8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque se realiza en presencia de un catalizador básico tal como una amina terciaria.

10 9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque se realiza en presencia de un catalizador ácido tal como un ácido de Lewis.

15 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque el producto obtenido contiene cierto contenido de derivados de glicerina bisustituidos en posición 1-2.

11ª.- Procedimiento de preparación de nuevos derivados bisustituidos de glicerina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 MAR. 1976

P.A.

Alberto de Elgueta

Por Poder.

