



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 452.811	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 28-10-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 628,309	32 FECHA 3-11-75	33 PAIS ESTADOS UNIDOS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C11D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE POCO IRRITANTE. 11 NOV 1977 		
71 SOLICITANTE (ES) JOHNSON & JOHNSON		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 501 George Street, New Brunswick New Jersey, Estados Unidos.		
72 INVENTOR (ES) John Walts, de nacionalidad estadounidense.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Se describe una composición detergente-irritante mejorada. La composición tiene una gran viscosidad y buenas propiedades de formación de espuma. La composición es una mezcla de (1) un agente tensoactivo anfótero combinado con un agente tensoactivo aniónico y (2) un agente tensoactivo no iónico que es un monoéster de un ácido graso de 16-18 átomos de carbono de un alcohol polihídrico alifático que ha reaccionado con 60 a 100 moles de óxido de etileno.

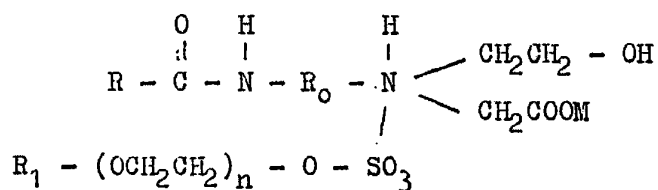
10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Las composiciones detergentes no irritantes han sido conocidas y utilizadas durante algún tiempo. Las patentes estadounidenses 2.999.069 y 3.055.836 son representativas de estas composiciones detergentes no irritantes de la técnica anterior. Estas composiciones generalmente contienen un agente tensoactivo anfótero combinado con un agente tensoactivo aniónico y un agente tensoactivo no iónico en mezcla con otros ingredientes. El agente tensoactivo anfótero-aniónico está constituido esencialmente por:

20



25

donde R es un radical alquilo de 9 a 17 átomos de carbono, R₀ es un grupo alquileno de 2 a 4 átomos de carbono,

1 R_1 es un miembro del grupo formado por $C_{13}H_{27}$ y $C_{12}H_{25}$,
n es un número de 2 a 6 y M es un miembro del grupo for-
mado por metales alcalinos, trietanolamina, mezclas de
un metal alcalino con hidrógeno y mezclas de trietanol-
5 amina con hidrógeno. La porción de agente tensoactivo no
iónico de la composición es habitualmente un derivado de
un monoéster de un ácido graso de 9 a 18 átomos de carbo-
no de un alcohol polihídrico alifático que ha reaccionado
con 10 a 20 moles de óxido de etileno.

10 Estas composiciones de la técnica anterior, aunque
no son irritantes y presentan buenas características de
formación de espuma, tienen viscosidades muy bajas. El au-
mento de la viscosidad de las composiciones empleando adi-
tivos reforzantes de la viscosidad o espesadores produce
15 un deterioro de las características de espumado de las com-
posiciones.

Es interesante una mayor viscosidad sin degeneración
de la espuma para formular composiciones detergentes, es-
pecialmente composiciones de champú no irritantes, que pue-
20 den ser vendidas como concentrados en envases del tipo de
tubo. Las formulaciones del tipo entubado han encontrado
amplia aceptación entre los consumidores debido a la fa-
cilidad y el control inherentes de la aplicación de estas
formulaciones de alta viscosidad al cabello. Sin embargo,
25 actualmente no existe en el mercado ninguna formulación

1 en tubo de champú del tipo no irritante.

COMPENDIO DE ESTA INVENCION

5 En la formulación de composiciones detergentes del tipo descrito, hemos descubierto que seleccionando un grupo particular de ácidos grasos como parte ácida grasa del agente tensoactivo no iónico y haciendo reaccionar el monoéster resultante con una proporción molar relativamente alta de un óxido de alquileo, es posible obtener formulaciones detergentes de gran viscosidad, es decir, superior a 4000 centipoises a 22-25°C, que no son irritantes y presentan excelentes propiedades de formación de espuma.

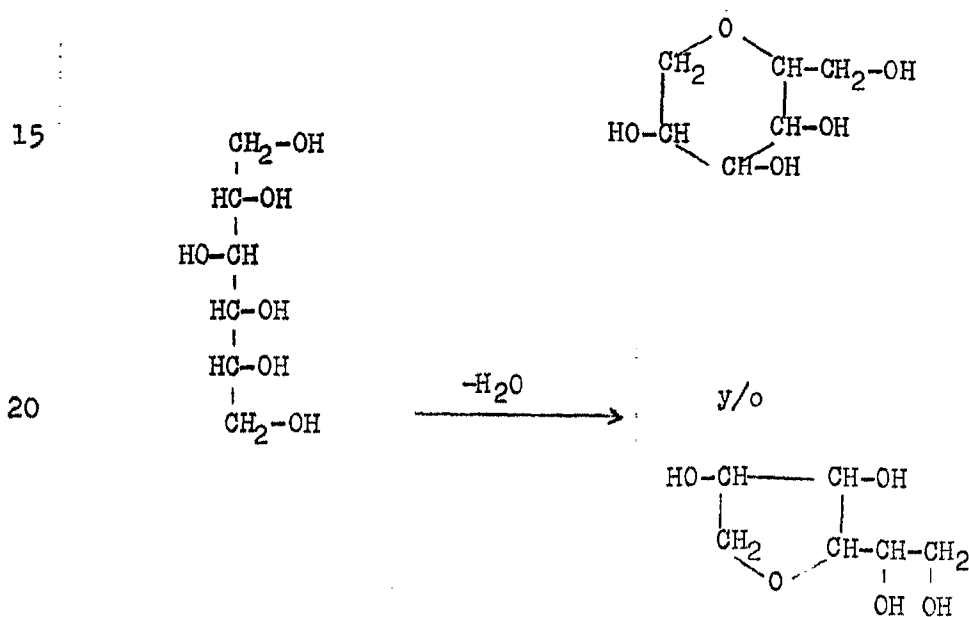
10 Los ácidos grasos especiales que hemos encontrado que producen este resultado son los que contienen de 16 a 18 átomos de carbono. Entre éstos se encuentran los ácidos palmíticos, esteárico, isoesteárico y similares.

15 Estos ácidos grasos se hacen reaccionar con un alcohol polihídrico para formar un éster hidrófobo y posteriormente se hace reaccionar con un óxido de alquileo para producir la porción hidrofílica de la composición tensoactiva. El número de unidades de oxialquileo añadidas a una molécula de éster está comprendido entre 60 y 20 100 aproximadamente. Un contenido de oxialquileo generalmente inferior a unas 60 unidades no produce en la composición el aumento de viscosidad deseado. Aumentando el 25 contenido de oxialquileo por encima de unas 100 unidades

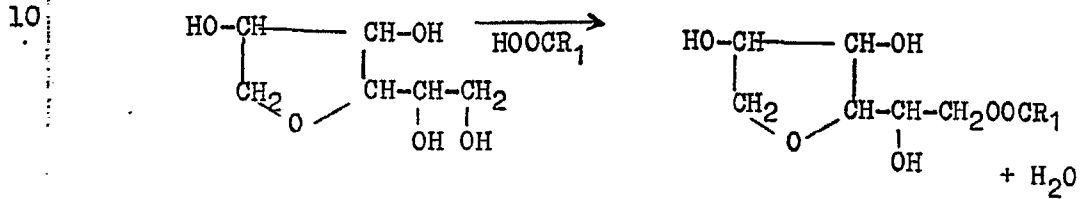
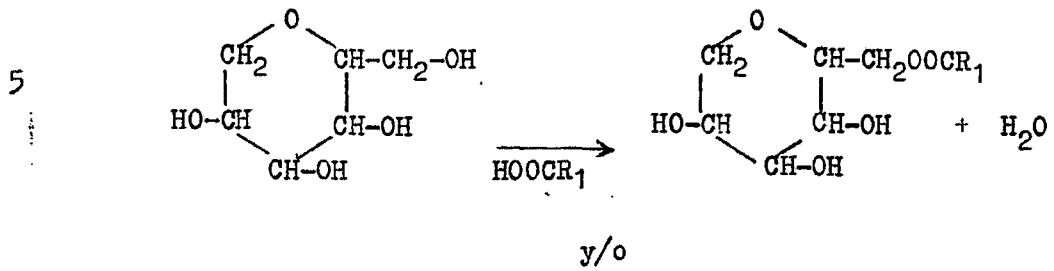
1 no se obtiene ninguna mejora de las propiedades de la com-
 posición sobre las obtenidas a un contenido de oxialquile-
 no de 100.

5 La reacción del ácido graso con el alcohol polihídri-
 co para formar el éster y la adición de los grupos oxialqui-
 leno puede ser efectuada por métodos conocidos.

10 En general, los compuestos de polioxialquilenos se pre-
 paran por deshidratación de hidratos de carbono conocidos,
 preferiblemente hidratos de carbono de 4 a 6 átomos de car-
 bono, tales como sorbitol a sorbitano, de forma conocida,
 de acuerdo con la siguiente ecuación:

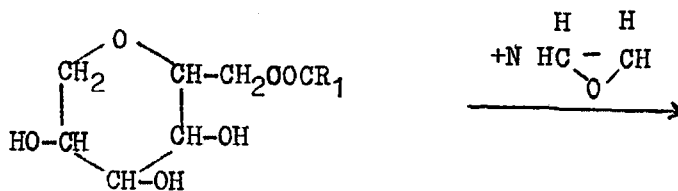


1 Después el sorbitano se esterifica con un ácido gra
so para obtener un éster como sigue:

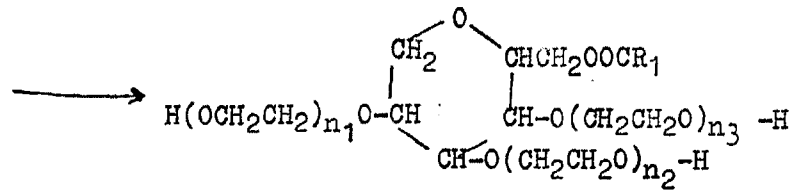


15 Este último producto se trata después con óxido de
alquileo en condiciones conocidas, con la consiguiente in-
troducción de largas cadenas de oxialquileo en los grupos
hidroxilo. El óxido de alquileo habitualmente utilizado es
el óxido de etileno, aunque puede utilizarse óxido de pro-
pileno o una mezcla de ambos.

20



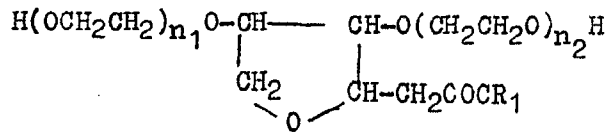
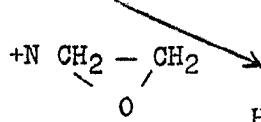
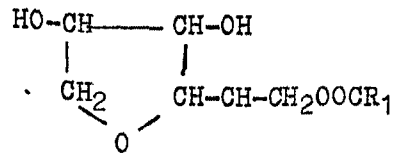
1



5

y/o

10



15

20

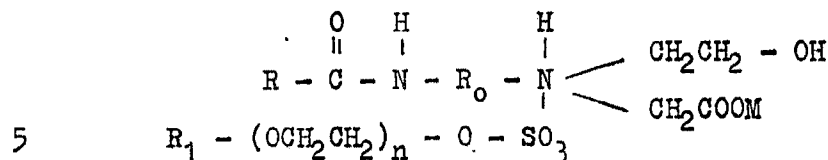
El número total N de grupos oxialquileno introducido por molécula es la suma de $n_1 + n_2 + n_3$. En esta composición, el número total de unidades oxialquileno está comprendido entre 60 y 100. Los grupos alquilo R_1 son los que contienen 16 ó 18 átomos de carbono o una mezcla de ambos.

El agente tensoactivo no iónico preferido es el monopalmitato de sorbitano conteniendo 80 moles de óxido de etileno.

25

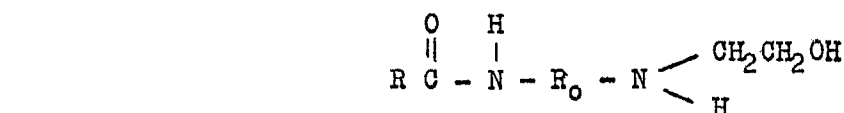
El agente tensoactivo anfótero en combinación con el

1 agente tensoactivo aniónico que se prefiere en esta composi-
 ción es el de fórmula:

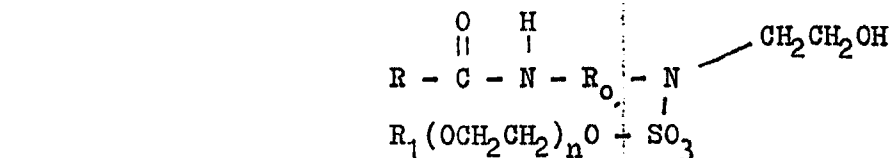


10 donde R es un radical alquilo de 9 a 17 átomos de carbono, R₀ es un grupo alquileno de 2 a 4 átomos de carbono, R₁ es un miembro del grupo formado por C₁₃H₂₇ y C₁₂H₂₅, n es un número entero de 2 a 6, M es un miembro del grupo formado por metales alcalinos, hidrógeno, trietanolamina, mezclas de un metal alcalino con hidrógeno y mezclas de trietanolamina con hidrógeno. El método de formación de estos com-
 puestos está descrito en la patente estadounidense 2.781.384.

15 En los productos de la reacción de formación del agente tensoactivo anfótero también puede haber presente cierta cantidad del compuesto de fórmula:



que, cuando se hace reaccionar con el agente tensoactivo aniónico, forma un compuesto de fórmula:



Las cantidades relativas de agente tensoactivo anfó-

1 tero-aniónico que pueden utilizarse en la formulación final
son alrededor de 5 a 20 % en peso, calculado sobre el peso
total de la composición. Las cantidades preferidas son de 5
5 a 10 %. El agente tensoactivo no iónico puede encontrarse
en una proporción de 8 a 20 % del peso total de la composi-
ción. Las cantidades preferidas son de 14 a 20 %. Los otros
ingredientes de la formulación pueden ser otros agentes ten-
soactivos, agua, estabilizantes, espesadores adicionales,
colorantes y un ácido tal como ácido clorhídrico para neu-
10 tralizar la formulación. También puede haber presentes
otros ingredientes comúnmente utilizados en las formulacio-
nes detergentes.

En los siguientes ejemplos, el ensayo de irritación
empleado fue el siguiente ensayo de Draize modificado (véa-
15 se J. H. Draize y colaboradores, Toilet Goods Associations
nº 17, mayo 1952, Proc. Sci. Sect. nº 1):

En un ojo de cada uno de seis conejos se deja caer
0,1 ml de la muestra no diluída de la composición neutra
bajo ensayo. La administración diaria de la misma cantidad
20 de cada una de las muestras se prosigue durante 3 días con-
secutivos. Se registran las observaciones al cabo de 1 ho-
ra, 1 día, 2 días, 3 días, 4 días y 7 días después de apli-
car las muestras a los ojos. Los extremos de los resultados
o bien indican que esencialmente no se ha producido ningún
25 cambio o presentan solamente una ligera irritación (efecto

1 del cuerpo extraño) en el aspecto de los ojos de los cone-
jos después de 7 días o una irritación severa o una opaci-
dad córnea completa según el caso.

5 Los niveles de espuma en los siguientes ejemplos se
midieron mediante la siguiente modificación del conocido
ensayo de la espuma de Ross-Miles ["Oil and Soap", 18, 99-
102 (1941)]:

10 (1) Se mezcla lanolina anhidra de calidad cosmética
con dioxano (calidad técnica) en la proporción de 2,5 g de
lanolina con 100 g de dioxano. Primero la lanolina se mez-
cla con 25 ml de dioxano. Esta mezcla se calienta en un ba-
ño de vapor a 45°C para disolver la lanolina en el dioxano.
Después se agrega y se mezcla el resto del dioxano. Esta
15 solución de lanolina-dioxano, que se conserva en un fras-
co de color ámbar, debe ser preparada fresca el día antes
de los ensayos y debe ser envejecida a temperaturas bajas
durante 12 a 24 horas antes de iniciar el ensayo.

20 (2) El champú a ensayar se diluye por adición de
376 cc de agua destilada (temperatura ambiente) a 4 g del
champú y después adición de 20 cc de la solución de lanoli-
na-dioxano descrita en (1) mientras se mezcla.

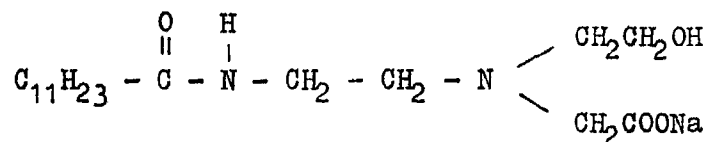
25 (3) Después la solución final de champú, agua, dio-
xano y lanolina descrita en (2) se introduce en una columna
de espuma de Ross-Miles en la forma habitual. Todos los en-
sayos se realizan por duplicado y se toma el promedio de

1 los dos resultados.

(4) Se determina la estabilidad de la espuma midien-
do la disminución de la altura de la espuma al cabo de cin-
co minutos, expresada como porcentaje de la altura origi-
5 nal.

EJEMPLOS 1-6

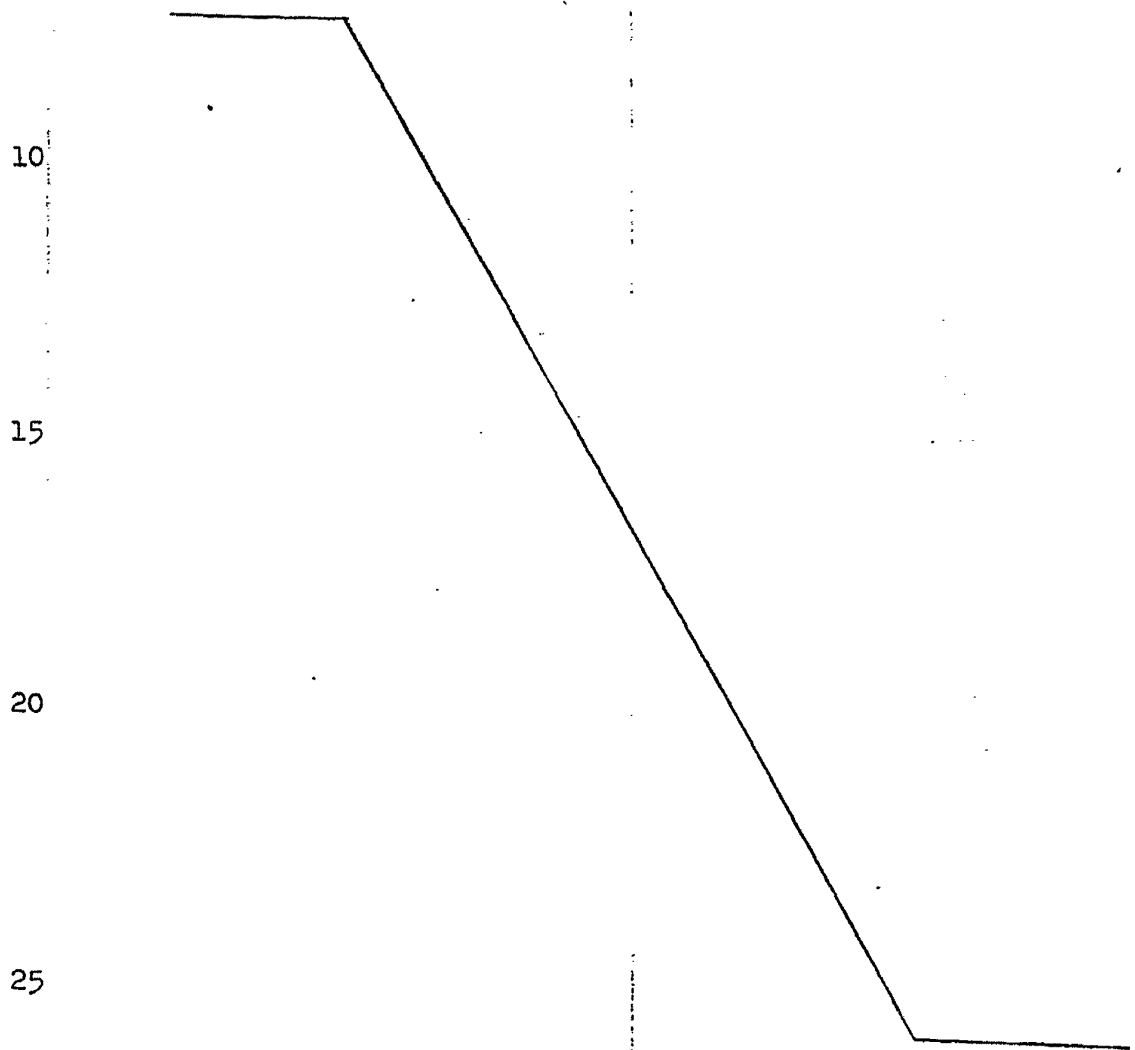
Se preparan seis formulaciones detergentes a partir
de soluciones acuosas de un complejo tensoactivo anfótero-
aniónico y agentes tensoactivos no iónicos. La porción an-
fótera del agente tensoactivo tiene la fórmula:
10



y se hace reaccionar con trideciloxidietilenoxietilsulfato
sódico como se describe en la patente estadounidense
15 2.781.384.

La porción no iónica del sistema tensoactivo es el
éster esteárico, palmítico o láurico de sorbitano que ha
reaccionado con 20 u 80 moles de óxido de etileno. Las can-
tidades de agente tensoactivo anfótero-aniónico, presenta-
dos como solución acuosa al 34 % de agente activo y 100 %
de agente tensoactivo no iónico, están indicadas en gramos
en la Tabla I. El pH de cada composición se ajustó a
20 7,0 ± 0,1 por adición de ácido clorhídrico. Se agregó agua
desionizada suficiente a cada una de las muestras de forma
25

1 que la muestra total pesaba 100 g. La viscosidad de cada
muestra se determinó por el método de Brookfield. Las mues
tras también se ensayaron para determinar la formación ini
cial de espuma y el porcentaje de reducción de la espuma
5 al cabo de 5 minutos, por el método modificado de Ross-Miles
antes descrito.



1

TABLA I

<u>Ejemplo</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Complejo anfótero/aniónico	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1
5 Monoestearato de sorbitano-20 moles de óxido de etileno	12,6					
Monopalmitato de sorbitano-20 moles de óxido de etileno		12,6				
10 Monolaurato de sorbitano-20 moles de óxido de etileno			12,6			
Monoestearato de sorbitano-80 moles de óxido de etileno				12,6		
15 Monopalmitato de sorbitano-80 moles de óxido de etileno					12,6	
Monolaurato de sorbitano-80 moles de óxido de etileno						12,6
20 Agua desionizada, c.s. hasta	100	100	100	100	100	100
pH	7,02	7,01	7,01	7,02	7,02	7,00
Viscosidad (cps)	7,2	7,8	8,8	10.120	4.120	123
Espuma Ross-Miles						
Inicial	85 mm	82 mm	99 mm	102 mm	107 mm	119 mm
25 5 minutos, reducción	25 %	13 %	18 %	5,9 %	7,5 %	2,5 %

1 Los Ejemplos 1 a 6 muestran el efecto sobre la viscosi-
dad y sobre las características de formación de espuma del
aumento del contenido de polioxietileno en el componente ten-
soactivo no iónico de la composición. Comparando el Ejem-
5 plo 4 ó 5 con el Ejemplo 6 se observa el efecto de utilizar
el ácido graso de 16 a 18 átomos de carbono sobre el aumen-
to de la viscosidad sin reducción significativa de la espuma
inicial y de la reducción de espuma.

EJEMPLOS 7 a 14

10 Se prepara una serie de ocho formulaciones de champú
en la que se modifica la porción no iónica de la formulación.
Los Ejemplos 7 a 10 se formulan con monoestearato de sorbi-
tano con el contenido en óxido de etileno indicado en la Ta-
bla II. Los Ejemplos 11 a 14 se formulan con monopalmitato
15 de sorbitano con el contenido en óxido de etileno indicado
en la Tabla II. La formulación básica es la siguiente, con
las cantidades de los ingredientes en gramos:

	Agente tensoactivo anfótero-aniónico como en el Ejemplo 1 (solución acuosa al 34 %)	301
20	Agente tensoactivo no iónico	126
	Agua desionizada	400
	Solución ácida para ajustar el pH	25
	Colorante y perfume	7
	Monolaurato de sorbitano	9
25	Diestearato de polietilenglicol	20
	Agua adicional hasta 1000 g	c.s.

1 El monolaurato de sorbitano es un acondicionador. El
diestearato de polietilenglicol es un espesador que cuando se agrega en pequeñas cantidades a una composición de
esta invención no produce una reducción significativa de
5 las propiedades de formación de espuma.

TABLA II

Ej.	Moles de óxido de etileno	Viscosidad (cps)	Espuma Ross-Miles	
			Inicial (mm)	5 minutos, reducción (mm)
7	20	3300	96	40
10 8	60	17500	112	103
9	80	24850	115	106
10 10	100	23450	121	110
11	20	2000	96	53
12	60	11800	115	101
15 13	80	16300	117	105
14	100	14250	118	112

EJEMPLOS 15-18

20 Se prepara una serie de formulaciones detergentes con cantidades crecientes de agente espesador. Estos ejemplos ponen de manifiesto que la adición de cantidades crecientes de un agente espesador no aumenta significativamente la viscosidad de la formulación pero reduce la calidad de la espuma de la misma. Todas las formulaciones se prepararon empleando una base de la siguiente fórmula:

25

1

Formulación de base

Agua desionizada	800 g
Agente tensoactivo anfótero-aniónico como en el Ejemplo 1 (solución acuosa al 34 %)	602 g
Agente tensoactivo no iónico, monolaurato de sorbitano-20 moles de óxido de etileno	252 g

5

Se añade agua desionizada adicional hasta un peso total de la formulación de base de 1800 g. El pH se ajusta a 7,1.

10

A 90 g de la formulación de base se añaden cantidades variables de diestearato de polietilenglicol (PEG 6000). Se determinan la viscosidad y las características de espumado y los resultados se encuentran en la Tabla III.

TABLA III

Ej.	PEG 6000	Viscosidad, cps a 70°F (21,1°C)	Espuma Ross - Miles	
			Inicial, mm	Final, mm
15	0	1	134,5	129,5
16	2 g	145,0	121,0	118,0
17	6 g	1960,0	110,0	72,5
18	9 g	3480	109,5	71,0

20

EJEMPLOS 19 y 20

Se preparan dos formulaciones detergentes en forma de champús con los siguientes ingredientes: (las cantidades se encuentran en porcentaje en peso)

25

		<u>EJEMPLOS</u>	
		<u>19% en</u> <u>peso/peso</u>	<u>20% en</u> <u>peso/peso</u>
1	Agente tensoactivo anfótero- aniónico (1)	30,1	30,1
5	Agua desionizada	30,0	30,0
	Agente tensoactivo no iónico (2)	14,0	20,0
	Sistema preservativo	0,6	0,6
	Colorante y perfume	0,7	0,7
	Agua desionizada	<u>c.s.</u>	<u>c.s.</u>
10		100 %	100 %
	Viscosidad, cps a 22°C	12.800	19.900

1) El mismo del Ejemplo 1, solución acuosa al 34 %

2) Monoestearato de sorbitano - 80 moles de óxido de etileno.

15 Se determinó la irritación de cada formulación y se encontró que la irritación ocular era baja.

EJEMPLO 21

20 Se preparó una formulación detergente en forma de champú con los siguientes ingredientes: (las cantidades se dan en gramos).

	<u>Gramos</u>
Agente tensoactivo anfótero-aniónico (1)	301,0
Agente tensoactivo anfótero (2)	200,0
Agente tensoactivo no iónico (3)	200,0
25 Agua desionizada	100,0

1		<u>Gramos</u>
	Sistema preservativo	5,0
	Colorante y perfume	8,3
	Agua desionizada c.s. hasta	1100
5	(1) El mismo del Ejemplo 1, solución acuosa al 34%	
	(2) N-lauroil-N'-sodio-carboximetil-N'-(2-hidroxietyl)-etilendiamina.	
	(3) Monopalmitato de sorbitano - 80 moles de óxido de etileno.	

10 La formulación se somete al ensayo de irritación por el método modificado de Draize y se encuentra que la irritación ocular es baja.

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

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una composición detergente poco irritante, con una viscosidad mayor de 4000 centipoises medida a 23-25°C, caracterizado porque consiste en:

20

a) hacer reaccionar un ácido graso de 16 a 18 átomos de carbono con un alcohol polihídrico para formar un éster hidrófobo.

25

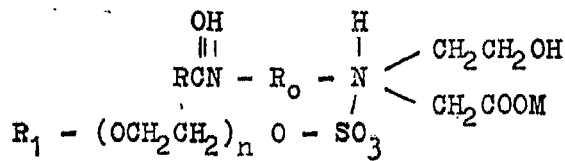
b) hacer reaccionar el éster obtenido en la etapa anterior con un óxido de alquileo, de tal modo que el número de unidades de oxialquileo adicionadas a una molécula de éster esté comprendido entre 60 y 100 apro

1

ximadamente;

- c) combinar el 8 a 20% en peso, calculado sobre el peso total de la composición, del producto obtenido en la etapa b) con 5 a 20% en peso, calculado sobre el peso total de la composición, de un agente tensoactivo anfótero-aniónico de fórmula:

5



10

donde R es un radical alquilo de 9 a 17 átomos de carbono, R₀ es un grupo alquilenó de 2 a 4 átomos de carbono, R₁ es un miembro del grupo formado por C₁₃ H₂₇ y C₁₂ H₂₅, n es un número de 2 a 6 M es un miembro del grupo formado por metales alcalinos, trietanolamina, mezclas de un metal alcalino con hidrógeno y mezclas de trietanolamina con hidrógeno y

15

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el éster de ácido graso es monopalmitato de sorbitano.

20

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el éster de ácido graso es monoestearato de sorbitano.

25

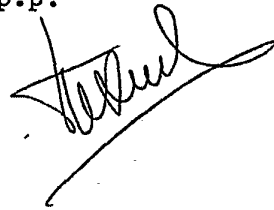
1 4. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se so
licita por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA
COMPOSICION DETERGENTE POCO IRRITANTE.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva, que consta de veinte
páginas mecanografiadas.

Madrid, 28 Octubre 1.976

BERNARDO UNGRIA

p.p.



10

15

20

25