

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

127143

Patent dodatkowy
do patentu ———

Zgłoszono: 78 11 30 (P. 211347)

Pierwszeństwo: ———

Zgłoszenie ogłoszono: 80 07 14

Opis patentowy opublikowano: 1985 04 30



Int. Cl.³ C07D 233/88

Twórcy wynalazku: Edward Grochowski, Józef Wojciechowski

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania środka konserwującego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka konserwującego używanego w przemyśle kosmetycznym, stanowiącego produkt kondensacji allantoiny z formaldehydem, zawierający związki o ogólnym wzorze 1, w którym R jest wodorem lub grupą metylolową.

W ostatnich latach poszukiwano konserwanta kosmetyków wykazującego właściwości takie jak dobra rozpuszczalność w wodzie, nietoksyczność, brak zapachu oraz barwy, niedrażniącego skórę, o szerokim zakresie działania bakteriobójczego.

Taką substancją okazał się produkt kondensacji allantoiny z formaldehydem, który zawiera związki o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza wodór lub grupę CH_2OH , przy czym co najmniej jeden z podstawników R jest grupą CH_2OH .

Znany sposób wytwarzania takiego produktu polega na kondensowaniu allantoiny z formaldehydem wobec katalizatorów lub bez katalizatorów w środowisku wodnym. Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 248 285 stosuje się na 1 mol allantoiny co najmniej 0,5 mola formaldehydu. Reakcje prowadzi się korzystnie wobec katalizatorów, bowiem w przypadku braku takowych przereagowanie substratów jest bardzo słabe i tylko 50% allantoiny ulega kondensacji. Jako katalizatory używa się wodorotlenki metali alkalicznych, zwłaszcza wodorotlenek sodowy.

Po zakończeniu reakcji kondensacji, która przebiega w zakresie temperatur od pokojowej do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, całość zubojeźnia się kwasem octowym i zagęszcza się pod próżnią w temperaturze około 70°C , aż do uzyskania klarownej cieczy lub higroskopijnego osadu. Tak przygotowany produkt kondensacji jest rozpuszczalny w wodzie i wykazuje dobre właściwości bakteriobójcze i bakteriostatyczne, zawiera jednak oprócz produktu kondensacji sól metalu alkalicznego, która stanowi zbędny balast. Usunięcie soli jest praktycznie niemożliwe ze względu na łatwą rozpuszczalność w wodzie i słabą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych obu składników mieszaniny, tj. soli sodowej i produktu kondensacji allantoiny z formaldehydem.

Stwierdzono, że można uzyskać produkt kondensacji z wydajnością prawie ilościową, pozbawiony zbędnych domieszek soli nieorganicznych, jeżeli do kondensacji allantoiny z formaldehydem w środowisku wodnym stosuje się jako katalizator III-rzędowe aminy, zwłaszcza trójalkilaminy, takie jak trójetyloamina, trójeta-noloamina, które po zakończeniu kondensacji usuwa się w znany sposób.

Znane jest stosowanie organicznych zasad w reakcji hydroksymetylowania heterocyklicznych połączeń zawierających ugrupowania amidowe, trudno jednak było przewidzieć, że związki te użyte jako katalizatory w reakcji allantoiny z formaldehydem umożliwią otrzymanie produktu kondensacji o pożądanych właściwościach, które winny wykazywać środki konserwujące.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się produkt kondensacji o dobrej wydajności, bowiem stopień przereagowania allantoiny jest praktycznie biorąc całkowity, o czym świadczy doskonała rozpuszczalność w wodzie uzyskanego produktu.

Jakość produktu kondensacji wytworzonego sposobem według wynalazku jest porównywalna z właściwościami konserwującymi produktów otrzymywanych znaną metodą, bowiem nadaje kremom kosmetycznym dostateczną trwałość.

Stosując w sposobie według wynalazku jako katalizator aminy III-rzędowe, korzystnie jest użyć do kondensacji allantoinę i formaldehyd w stosunku molowym mieszczącym się w granicach 1:1 do 1:2, uzyskując produkt również dobrze rozpuszczalny w wodzie, a praktycznie nie rozpuszczalny w rozpuszczalnikach takich jak etanol.

Średnią ilość grup hydroksymetylowych wprowadzonych do allantoiny w wyniku kondensacji z formaldehydem najdogodniej jest określić zawartością procentową azotu w produkcie tej kondensacji, która gdy waha się np. w granicach 25,0–30,0%, to odpowiada obecności grup CH_2OH przeciętnie 2–1.

Sposób według wynalazku objaśniony jest w niżej podanych przykładach, które nie ograniczają jego zakresu.

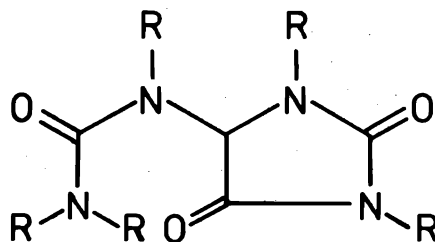
Przykład I. Zawiesinę 316 g (2 mole) allantoiny w roztworze 162 g (2 mole) formaldehydu (37% wodny roztwór), 1000 ml wody destylowanej i 6 g trójetanoloaminy miesza się i ogrzewa się do wrzenia w ciągu 1,5–2 godzin, przy czym w trakcie zachodzącej reakcji mieszanina staje się klarowna i znika zapach formaldehydu. Z roztworu poreakcyjnego oddestylowuje się około 100 ml wody w celu usunięcia śladowych pozostałości formaldehydu, a pozostałość po destylacji odparowuje się na wyparce próżniowej bądź rozpyłowej. Otrzymuje się około 360–380 g bezbarwnego osadu, który w celu usunięcia trójetanoloaminy przemywa się dwukrotnie 50 ml rektyfikatu. Otrzymany oczyszczony produkt, którego skład pierwiastków wynosi: C – 34,1%, H – 4,98%, N – 27,1%, rozpuszcza się w wodzie i nieznacznie w alkoholu etylowym (około 3 g w 1 l etanolu).

Przykład II. Zawiesinę 316 g (2 mole) allantoiny w roztworze 243 g (3 mole) formaliny (37% roztwór wodny formaldehydu) i 3 g trójetiloaminy ogrzewa się podczas mieszania do wrzenia w ciągu 1,5–2 godzin. W miarę postępu reakcji kondensacji mieszanina staje się klarowna i znika zapach formaliny. Z roztworu poreakcyjnego oddestylowuje się około 100 ml wody w celu usunięcia trójetiloaminy, a pozostałość odparowuje się na wyparce próżniowej lub rozpyłowej w temperaturze 70°C. Otrzymuje się 400–410 g bezbarwnego higroskopijnego osadu, bardzo dobrze rozpuszczalnego w wodzie i praktycznie nierozpuszczalnego w alkoholu etylowym. Skład pierwiastkowy mieszaniny wynosi: C – 34,4%, H – 5,2%, N – 25,9%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środka konserwującego używanego w przemyśle kosmetycznym, zawierającego związki o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym R oznacza wodór lub grupę CH_2OH , przy czym co najmniej jeden z podstawników R jest grupą CH_2OH , polegający na kondensacji allantoiny z formaldehydem wobec katalizatorów w środowisku wodnym, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizatory stosuje się aminy III-rzędowe, zwłaszcza trójkiloaminy, takie jak trójetiloamina, trójetanoloamina, które następnie usuwa się w znany sposób ze środowiska reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kondensuje się allantoinę z formaldehydem w stosunku molowym 1:1 do 1:2.



W Z Ó R 1