

409075



Número 409.075

Fe 12-8-75

Int. Cl.²: A61K

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: L'OREAL

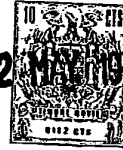
RESIDENCIA: 14 Rue Royale, PARIS, Francia.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
UNA COMPOSICION COSMETICA PARA CABE-
LLOS QUE CONTIENE UN POLIMERO DERIVA
DO DE UNA AMINA HETEROCICLICA"

Prioridad: Patente Luxemburguesa n.º 64.371 del 29-11-71

RM.

409075



1

Esta invención se refiere a composiciones de tratamiento y de acondicionamiento de la cabellera.

5

Esta solicitud tiene por objeto composiciones cosméticas para el cabello, que contienen un polímero catiónico filmógeno de bajo peso molecular.

10

Los cabellos de numerosas personas, como consecuencia del estado general o de los tratamientos sensibilizantes sufridos periódicamente, tales como decoloraciones, permanentes o teñidos, frecuentemente son difíciles de desenredar y peinar, sobre todo cuando se trata de cabelleras abundantes. Igualmente, y en grados diversos, son secos, mates y ásperos o carecen de "vigor" y "nervio". Además son muy sensibles a la humedad del aire, lo que explica que los marcados no se conserven mucho tiempo. En consecuencia, uno se ve obligado a aumentar la frecuencia de los tratamientos, lo que acentúa los inconvenientes citados

15

20

Esta invención permite limitar o corregir estos defectos por aplicación como acondicionador, sobre los cabellos, de un polímero catiónico, filmógeno y de bajo peso molecular que puede devolver al cabello todo su vigor y su brillo.

25

Este polímero puede ser utilizado solo o como compuesto principal en lociones, cremas o geles para facilitar el peinado, lociones de marcado, reforzantes de marcado o también como auxiliar en una composición de champú, de marcado, de fijador de permanente o de composición de teñido, de crema de tratamiento para cabellos secos o grasos, de loción contra la caspa y en composiciones similares.

30

La aplicación de un acondicionador o de una composición cosmética, según esta invención, tiene por efecto

409075

2



1 to mejorar el desenredado del cabello húmedo y comunicar al
cabello seco brillo, suavidad y docilidad al peinado. El
cabello parece más ligero y al mismo tiempo más espeso y
más "nervioso".

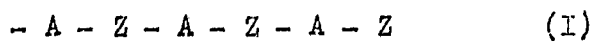
5 El acondicionador según la invención, que cumple
las funciones de suavizador y de emoliente, después de la
aplicación por ejemplo en un champú, deja una cabellera
más brillante y más voluminosa, más aireada, sin aparición
de electricidad estática.

10 El polímero catiónico según la invención, presen-
ta por otra parte la ventaja de no dar lugar al fenómeno
de empolvado frecuentemente observado con numerosos polí-
meros.

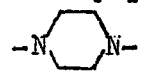
15 También hay que observar que la introducción de
este acondicionador en las composiciones de la invención
no supone una disminución sensible de las propiedades de
estas últimas.

20 Los polímeros catiónicos utilizables según la in-
vención se caracterizan por el hecho de que las agrupacio-
nes catiónicas forman parte de las cadenas principales y
proceden esencialmente de aminas heterocíclicas bi-secun-
darias y preferiblemente de la piperazina.

25 Las composiciones cosméticas según la invención
contienen(1) un polímero catiónico filmógeno de bajo peso mo-
lecular, de fórmula



donde A es un radical derivado de un heterociclo que contiene dos fun-
ciones amina secundaria y preferiblemente el radical



30 y Z representa el símbolo B o B'; B y B', iguales o diferen



409075

1
5
10
15
20
25
30

tes, representan un radical bivalente que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada, conteniendo hasta 7 atomos de carbono en la cadena principal, no sustituido o sustituido con grupos hidroxilo o bencilo, y pudiendo contener ademas atomos de oxigeno, de nitrogeno y/o de azufre, y de 1 a 3 ciclos aromaticos y/o heterociclicos; los atomos de oxigeno, de nitrogeno y de azufre pueden estar presentes en forma de grupos eter, tio eter, sulfoxido, sulfona, sulfonio, amina, alquilamina, alquenilamina, bencilamina, oxido de amina, amonio cuaternario, amida, imida, alcohol, ester y/o uretano. Varios de los polimeros de formula (I) son compuestos nuevos.

Estos polimeros en la mayoria de los casos son rigurosamente alternados, es decir, del tipo



donde A y B tienen el significado dado anteriormente.

Estos polimeros rigurosamente alternados, utilizables en esta invencion, pueden ser preparados por procedimientos clasicos, por poliadicion o policondensacion de la piperazina o de sus derivados, como por ejemplo la N,N'-bis(hidroxiethyl)piperazina, sobre compuestos bifuncionales tales como

- dihaluros de alquilo o de alquilarilo, tales como cloruros o bromuros de etileno o el bis-1,4-clorometilbenceno;
- derivados dihalogenados más complejos tales como la bis-(cloroacetil)etilendiamina;
- bis-halohidrinas como bis-3-cloro-2-hidroxi-propiléter o cualquier otra bis-clorhidrina obtenida de forma conocida por condensación de la epiclорhidrina sobre una amina primaria eventualmente hidroxilada, sobre una diamina bi--secundaria como la piperazina, 4,4'-dipiperidilo, bis-4,4'-(1-metilaminofenil)metano, N,N'-dimetiletilendiamina o propilendiamina, sobre un α,ω -dimercaptoalcano,



sobre un diol como el etilenglicol o sobre un bisfenol como la hidroquinona o el "bisfenol A";

- los bis-epoxidos, como eter diglicidilico o N-N'-bis(2,3-epoxipropil)piperazina eventualmente, obtenidos a partir de las bis-halohidrinas correspondientes;
 - epihalohidrinas como la epiclorhidrina o la epibromhidrina;
 - derivados bi-insaturados como la divinilsulfona, el derivado de bis-maleimida de etilendiamina o también las bis-acrilamidas, como metilen-bis-acrilamida o piperazin-bis-acrilamida, derivadas de diaminas bi-primarias o bi-secundarias;
 - ácidos insaturados como ácido acrílico o metacrílico o sus ésteres metílicos o etílicos;
 - diácidos como los ácidos succínico, adípico, 2,2,4-trimetiladípico, 2,4,4-trimetiladípico o tereftálicos, los cloruros de ácido o los ésteres metílicos o etílicos correspondientes;
 - di-isocianatos como di-isocianato de tolueno o di-isocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno o 2,4,4-trimetilhexametileno;
- Las reacciones de poliadición o de policondensación son efectuadas de preferencia a la presión ambiente y a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C siendo preferentemente la relación molar (a):(b) de 0,85:1 a 1,15:1.

Debe entenderse que los compuestos de la invención, en ciertos casos, pueden ser preparados ventajosamente de la misma forma a partir de N,N'-bis(β-cloro-2-hidroxipropil)piperazina o a partir de N,N'-bis(2,3-epoxipropil)piperazina y un compuesto bifuncional tal como una diamina di-secundaria, un dimercaptano, un diol, difenol, diácido, una amina primaria como alquilamina, alquenilamina o arilalquilamina cuyos dos átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos y que se comporta como un compuesto bifuncional.

Los polímeros catiónicos utilizables según la invención, en ciertos casos, pueden ser igualmente del tipo:



409075

- 6 -



1 es decir, pueden estar constituidos por cadenas poliméricas
en las cuales A, que representa una amina heterocíclica --
bi-secundaria, por ejemplo piperazina, está repartido regu-
larmente, estando repartidos de forma estadística los dos -
5 motivos B y B' designados por Z en la fórmula (I).

Este tipo de polímero se obtiene cuando se conden-
sa piperazina o uno de sus derivados con una mezcla de dos
derivados bifuncionales,

10 Los policondensados del tipo (I), (II) o (III) pue-
den ser oxidados a continuación con agua oxigenada o con pe-
rácidos.

15 En el caso de compuestos en los cuales los motivos
Z o B y B' no contengan nitrógeno básico y tioéter, solo -
los motivos A serán modificados estadísticamente o casi to-
talmente por oxidación. En caso contrario, cualquiera de --
los motivos podrá ser modificado.

20 Las reacciones de oxidación pueden ser realizadas --
con proporciones de reactivos comprendidas entre 0 y 100% -
con respecto a las agrupaciones oxidables y las reacciones
de cuaternización en proporciones de 0 a 50%.

25 Los polímeros catiónicos utilizables según la in-
vención se caracterizan también por el hecho de que son --
todos filmógenos y generalmente son de pesos moleculares re-
lativamente bajos, es decir, inferiores a 15.000.

Son solubles en agua en medio ácido. Un gran núme-
ro de ellos son igualmente solubles como tales en agua sin
adición de ácido o en un medio hidroalcohólico.

30 Son especialmente eficaces para los cabellos sen-
sibilizados después de tratamientos como decoloraciones,
permanentes o teñidos, pero también pueden ser ventajosamen

409075

- 7 -



1 te utilizados en los cabellos normales.

5 Pueden ser introducidos en proporciones de 0,1 a 5 % y preferiblemente de 0,2 a 3 % en diferentes composiciones cosméticas como lociones, cremas o geles que facilitan el peinado, como constituyente principal o también en champús, composiciones de marcado, fijadores de permanentes o tinturas, etc, como auxiliar en presencia de otros compuestos como tensoactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o zwitteriónicos, oxidantes, sinérgicos o estabilizantes de espuma, sequestrantes, sobreengrasantes, espesadores, suavizantes, antisépticos, conservadores, colorantes, perfumes, germicidas u otros polímeros aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos.

10 Son utilizables en las diferentes composiciones en las que el pH varía entre 3 y 11, ya sea en forma de sales de ácidos minerales u orgánicos o en forma de base libre o también de sales cuaternarias.

15 Las composiciones cosméticas para cabellos según la invención pueden presentarse bajo forma de solución acuosa, hidroalcohólica, de crema, de pasta, de gel o de polvo. Igualmente pueden contener un propulsor y estar acondicionadas en bomba aerosol.

20 Las composiciones para champús para cabellos según la invención se caracterizan por el hecho de que contienen además un agente tensoactivo aniónico, catiónico, no iónico, anfótero y/o zwitteriónico, uno o varios compuestos de fórmula (I) así como, eventualmente, sinérgicos o estabilizantes de espuma, sequestradores, sobreengrasantes, espesadores, una o varias resinas cosméticas, suavizantes, colorantes, perfumes, antisépticos, conservadores y cual-

409075

- 8 -



1
quiere otro coadyuvante habitualmente utilizado en las composiciones cosméticas.

5
Los polímeros de fórmula (I) permiten preparar igualmente lociones de marcado, reforzadores de marcado, cremas de tratamiento, acondicionadores para cabello, lociones contra la caspa y otras composiciones similares, caracterizadas por contener uno o varios polímeros de fórmula (I), con un peso molecular, determinado por reducción de la tensión de vapor, comprendido entre 1000 y 15.000 o la sal de amonio cuaternario o el óxido de nitrógeno de estos polímeros, eventualmente mezclados con otras resinas cosméticas.

10
EJEMPLOS DE PREPARACION DEL POLIMERO

15
EJEMPLO 1

Policondensación de piperazina con epíclorhidrina

15
A una solución de 97 g (0,5 moles) de hexahidrato de piperazina en 125 g de agua se añaden gota a gota, a lo largo de una hora, 46,3 g (0,5 moles) de epíclorhidrina, agitando y manteniendo la temperatura a 20°C. Se continúa agitando durante una hora más a 20°C y después se calienta la masa de reacción a 90-95°C durante 2 horas. A continuación se añaden a esta temperatura, a lo largo de una hora, 0,5 moles de hidróxido sódico en forma de solución de NaOH al 40 % (50 g). Entonces aparece una turbidez en el seno de la solución. Se mantiene la temperatura todavía durante 20
25
15 minutos y después se enfría con agitación, agregando al mismo tiempo 182 g de agua para llevar la concentración al 20% de extracto seco, del que 14,5% es materia activa y 5,5 % NaCl.

30
Así se obtiene una solución transparente y casi incolora, con una viscosidad de 2,5 poises, medida a 25°C.

409075

- 9 -



1 Por evaporación de una solución diluida del com-
puesto así preparado, se obtiene una película rugosa y opa-
ca a causa de la presencia del cloruro sódico, pero dura y
no pegajosa.

5 EJEMPLO 2

Policondensación de N,N'-bis(2,3-epoxipropil)piperazina y
piperazina

Se prepara un compuesto similar al del Ejemplo 1,
pero exento de cloruro sódico, por policondensación de piper-
10 razina y N,N'-bis(2,3-epoxipropil)piperazina en medio acuoso
y en proporciones estequiométricas. La N,N'-bis(2,3-epo-
xipropil)piperazina puede ser preparada de la forma siguiente:

15 A 86 g (1 mol) de piperazina anhidra disuelta en
540 g de isopropanol se añaden, a lo largo de 30 minutos y
a una temperatura de 10-15°C, 185 g (2 moles) de epiclo-
rhidrina. Se mantiene esta temperatura bajo agitación durante
7 horas.

20 La diclorhidrina derivada de la piperazina, así ob-
tenida, se filtra y seca. Es un producto blanco cristaliza-
do con un punto de fusión de 108-110°C.

25 Se dispersan 50,7 g (0,18 moles) de la diclorhidri-
na así obtenida en 100 ml de benceno. La suspensión se en-
fría a 10°C y después se añaden poco a poco, durante 30 mi-
nutos, 15,5 g (0,37 moles) de hidróxido sódico machacado.
Se mantiene esta temperatura durante 2½ horas. El precipi-
tado de cloruro sódico se filtra y lava tres veces con
100 ml de benceno cada vez.

30 Después de separar el benceno a vacío parcial, se
recogen 26 g de sólido blanco que, según los análisis fun-
cionales, corresponde a la N,N'-bis(2,3-epoxipropil)piper-

409075



1 razina.

Se calientan a reflujo 25 g (0,125 moles) del pro-
 ducto así preparado con 10,8 g (0,125 moles) de piperazina
 anhidra en 60 g de isopropanol, durante 3½ horas. Entonces
 5 el polímero catiónico es parcialmente precipitado. Se eli-
 mina el disolvente a vacío parcial y se obtiene así un pol-
 vo casi blanco, soluble en agua, cuyo punto de fusión es
 de 190°C y cuyo peso molecular, medido en cloroformo por
 el método de disminución de la tensión de vapor, es de
 10 2460.

EJEMPLO 3

Oxidación del producto de policondensación de piperazina y
epiclorhidrina

A 100 g de la solución obtenida en el Ejemplo 1 y
 15 conteniendo 0,2 equivalentes de nitrógeno básico, se aña-
 den, a una temperatura de 50°C, 7,2 ml (0,13 moles) de
 agua oxigenada de 200 volúmenes y se mantiene la temperatu-
 ra durante 10 horas.

20 La solución de polímero obtenida es siempre per-
 fectamente transparente y por evaporación da películas
 comparables a las del Ejemplo 1.

EJEMPLO 4

Policondensación de piperazina, bencilamina y epiclorhi-
drina

25 A una solución de 97 g (0,5 moles) de piperazina
 hexahidratada en 384 g de alcohol isopropílico se añaden
 gota a gota, a 15°C, 92,5 g (1 mol) de epiclorhidrina. La
 solución se mantiene bajo agitación durante 2 horas a
 30 15°C, después se calienta a 70°C y a lo largo de 15 minu-

409075

- 11 -



1975

1 tos se añaden 54 g (0,5 moles) de bencilamina. Se calien-
ta a reflujo durante una hora y después se añaden gota a
gota 160 g de solución metanólica de metilato sódico
5 (0,98 moles). La calefacción se mantiene todavía durante
una hora.

 Después de haber enfriado, se filtra el cloruro
sódico formado y después se elimina el isopropanol bajo
vacío parcial. Después de secar a vacío y en presencia de
10 anhídrido fosfórico, se obtiene un sólido incoloro duro y
quebradizo, con un punto de ablandamiento de 65°C y cuyo
peso molecular medido en etanol absoluto es de 1600.

 El compuesto obtenido es soluble en agua en medio
ácido y en medio hidroalcohólico. Después de la evapora-
15 ción de sus soluciones hidroalcohólicas forma hermosas pe-
lículas duras y muy brillantes.

EJEMPLO 5

Policondensación de N,N'-bis(2,3-epoxipropil)piperazina y cetilamina

20 Se calientan a reflujo durante 15 horas, 24 g
(0,1 moles) de cetilamina y 20 g (0,1 moles) de N,N'-bis-
(2,3-epoxipropil)piperazina, preparada de acuerdo con el
Ejemplo 2, en 45 g de isopropanol. La resina obtenida es
soluble en agua en medio ácido.

EJEMPLO 6

Policondensación de N,N'-bis(2,3-epoxipropil)piperazina y dodecilamina

25 Se disuelven 18,5 g (0,1 moles) de dodecilamina
y 20 g (0,1 moles) de N,N'-bis(2,3-epoxipropil)piperazina,
30 preparada según el Ejemplo 2, en 90 g de alcohol isopro-

409075



1 pílico. Después de 10 horas de calentar a reflujo, se eli-
mina el disolvente a vacío parcial. Así se obtiene una re-
sina blanda, incolora y transparente, soluble en agua en
presencia de ácido clorhídrico así como en alcohol.

5 El peso molecular de esta resina, medido en etanol
absoluto, es de 2900.

Por evaporación de soluciones diluidas, se obtie-
nen películas blandas y un poco pegajosas.

EJEMPLO 7

10 Policondensación de piperazina y N,N'-bis(cloroacetil)eti-
lendiamina

15 A una solución de 10,6 g (0,05 moles) de N,N'-bis-
cloroacetiletildiamina y 125 g de agua se añaden 9,7 g
(0,05 moles) de piperazina hexahidratada. La mezcla se ca-
lienta durante 3 horas a 100°C. Manteniendo la calefacción,
se neutraliza el ácido formado por adición en varias frac-
ciones de 0,1 moles de hidróxido sódico en forma de solu-
ción de NaOH al 40 % (10 g).

20 De esta forma se obtiene una solución coloidal con
buenas propiedades filmógenas.

EJEMPLO 8

Policondensación de N,N'-bis(2,3-epoxipropil)piperazina,
oleilamina y piperazina

25 A una solución de 20 g (0,1 moles) de N,N'-bis(2,3-
epoxipropil)piperazina en 47 g de isopropanol se añaden
10,7 g (0,04 moles) de oleilamina y 5,16 g (0,06 moles) de
piperazina anhidra. Después de 4 horas a reflujo, se proce-
de a la eliminación del disolvente bajo presión reducida.
30 Así se obtiene un sólido blanco con un punto de ablandamien



1 to de 100°C aproximadamente, insoluble en agua neutra y so-
luble en etanol y en agua en medio ácido.

5 Las películas obtenidas por evaporación de la so-
lución diluída son transparentes, no pegajosas y poco duras.

EJEMPLO 9

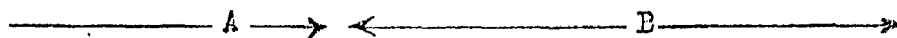
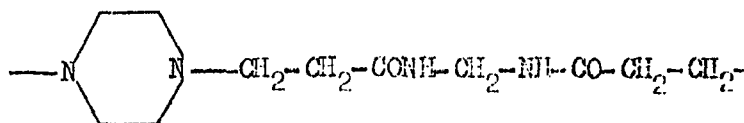
Policondensación de piperazina y éter diglicídílico

10 A 6,63 g (0,077 moles) de piperazina anhidra en
11 g de isopropanol se añaden, a lo largo de 15 minutos y
a 30°C, 10 g (0,077 moles) de éter diglicídílico. La mezcla
se calienta a reflujo durante 4½ horas. A continuación se
elimina el disolvente bajo presión reducida, agregando agua
para obtener una solución coloidal al 5 % de materia activa.

15 Las películas obtenidas por evaporación de la so-
lución diluída son opalescentes, duras y no pegajosas.

El éter diglicídílico se prepara por reacción a
15-20°C de una cantidad estequiométrica de hidróxido sódico con bis(3-
cloro-2-hidroxipropil)éter. El éter diglicídílico es aisla-
do por destilación bajo presión reducida. Punto de ebulli-
ción: 80-85°C/0,05 mm de Hg.

EJEMPLO 10



Preparación del producto de policondensación de piperazina y metilen-bis-acrilamida

30 A una pasta formada por 15,4 g (0,1 moles) de meti-
len-bis-acrilamida y 18,6 g de agua, se añaden con agitación
entre 0 y 5°C y bajo atmósfera de nitrógeno, 86 g de una so-
lución acuosa de piperazina al 10 % (0,1 moles). A continua-

409075

- 14 -



1 ción la mezcla se deja durante 30 horas a 25°C.

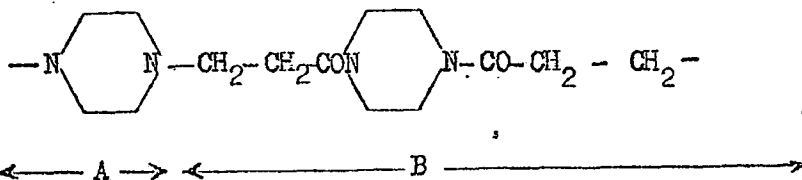
El polímero se precipita vertiendo la solución acuosa en un gran exceso de acetona.

5 Entonces se obtiene un sólido blanco con un punto de ablandamiento de unos 205°C y un punto de fusión de 260°C.

Por evaporación de una solución acuosa diluida, se obtienen unas películas muy duras, transparentes y no pegajosas.

EJEMPLO 11

10



Preparación del producto de policondensación de piperazina y piperazin-bis-acrilamida

15

A una solución de 19,4 g (0,1 moles) de piperazin-bis-acrilamida en 35 g de agua, se añaden con agitación entre 0 y 5°C y en atmósfera de nitrógeno, 86 g de una solución acuosa de piperazina al 10 % (0,1 moles). Después la mezcla se deja durante 30 horas a 25°C.

20

El polímero se precipita vertiendo la solución acuosa en un gran exceso de acetona.

Se obtiene un sólido blanco con un punto de ablandamiento de 205°C y un punto de fusión superior a 260°C.

25

Por evaporación de la solución acuosa diluida, se obtienen unas películas muy duras, transparentes y no pegajosas.

EJEMPLO 12

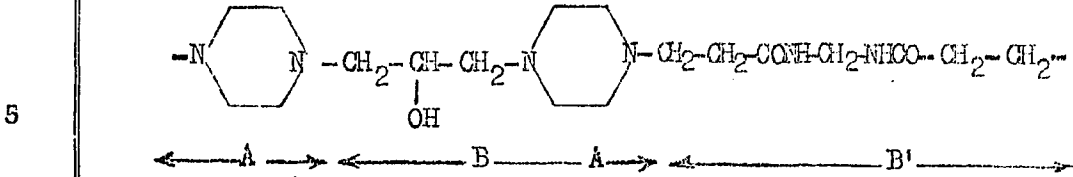
30

409075



1975

1 Preparación del producto de policondensación de bis-1,3-piperazin-2-propanol y metilen-bis-acrilamida



Método 1

10 A una pasta formada por 15,4 g (0,1 moles) de metilen-bis-acrilamida y 23,1 g de agua se añaden, con agitación entre 0 y 5°C en atmósfera de nitrógeno, 152,5 g de una solución acuosa valorada que contiene 22,8 g (0,1 moles) de bis-1,3-piperazin-2-propanol. La mezcla se deja después durante 30 horas a 25°C.

15 El polímero es precipitado como en el ejemplo anterior.

Se obtiene un sólido blanco con un punto de ablandamiento de 176°C y un punto de fusión de 200-210°C.

20 Por evaporación de la solución acuosa diluída, se obtienen unas películas muy duras, transparentes y no pegajosas.

El bis-1,3-piperazin-2-propanol puede ser preparado de la forma siguiente:

25 A 688 g (8 moles) de piperazina anhidra disuelta en 1500 g de isopropanol se añaden 92,5 g (1 mol) de epiclorhidrina a lo largo de 1 hora a 20°C. Después la mezcla de reacción se calienta durante hora y media a 80°C y luego, siempre a la misma temperatura, se añaden en media hora 250 g de una solución de metanol que contiene 54 g (1 mol) de metilato sódico. Después de enfriar, se filtra la solución para eliminar el cloruro sódico. Después de concentrada la solución a vacío parcial, ésta pierde la mayor parte de la pipe-

30

409075



1 razina en exceso. El compuesto es aislado por destilación.
Punto de ebullición: 147-152°C/0,07 mm de Hg.

Es un sólido blanco con un punto de fusión de 78°C.

Método 2

5 A una solución de 116,4 g (0,6 moles) de hexahidrato de piperazina en 353 g de agua se añaden en pequeñas fracciones 46,2 g (0,3 moles) de metilen-bis-acrilamida sólida, con agitación entre 0 y 5°C y bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se deja durante 24 horas a 25°C. Entonces se añaden
10 gota a gota 27,75 g (0,3 moles) de epiclorhidrina a lo largo de 1 hora, manteniendo la temperatura de la mezcla a 20°C.

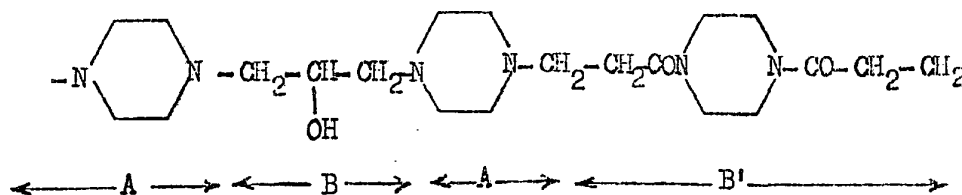
La agitación se mantiene todavía durante 1 hora a 20°C y después se añade en 1 hora, a esta temperatura, 30 g (0,3 moles) de solución de NaOH al 40 %.

15 Después de una nueva hora de agitación a 20°C, la mezcla de reacción se calienta durante 1 hora a 60°C.

Así se obtiene una solución de polímero al 20 %, que presenta una opalescencia muy ligera y es casi incolora.

20 Por evaporación de la solución acuosa diluida, se obtiene una película muy dura, transparente y no pegajosa.

EJEMPLO 13



25

Preparación del producto de policondensación de bis-1,3-piperazin-2-propanol y piperazin-bis-acrilamida

30 A una solución de 19,4 g (0,1 moles) de piperazin-bis-acrilamida en 39,1 g de agua se añaden, con agitación entre 0 y 5°C y bajo atmósfera de nitrógeno, 152,5 g de una

409075



2 MAY 1975

1 solución acuosa valorada que contiene 22,8 g (0,1 moles) de bis-1,3-piperazin-2-propanol.

Después la mezcla se deja durante 30 horas a 25°C.

5 El polímero se precipita como en el ejemplo anterior.

Se obtiene un sólido blanco con un punto de fusión de 205-210°C aproximadamente.

Por evaporación de la solución acuosa diluída se obtiene una película dura, transparente y no pegajosa.



409075

- 18 -



MAY 1975

1

EJEMPLOS DE APLICACIONEjemplo 14Loción de marcado para cabellos muy secos

	Compuesto preparado según el Ejemplo 1	1 g
5	Para-hidroxibenzoato de propilo	0,4 g
	Colorante rosa Neolane BA, C.I. 18810	0,005 g
	Perfume	0,2 g
	Agua c.s. para	100 g

Ejemplo 15

10

Reforzador de marcado para cabellos estropeados

	Compuesto preparado según el Ejemplo 1	1 g
	Copolímero de polivinilpirrolidona/acetato de vinilo 70/40	0,5 g
	Bromuro de trimetilcetilamonio	0,2 g
15	Perfume	0,1 g
	Para-hidroxibenzoato de metilo	0,1 g
	Agua c.s. para	100 g

Ejemplo 16Reforzador de marcado para cabellos normales

20

	Compuesto preparado según el Ejemplo 1	1 g
	Copolímero de acetato de vinilo/ácido crotonico (PM = 20.000)	1 g
	Bromuro de trimetiloetilamonio	0,1 g
	Colorante violeta de metilo, C.I. 42535	0,002 g
	Perfume	0,1 g
25	Alcohol etílico c.s. para 50°	
	Agua c.s. para	100 g

Ejemplo 17Chamú aniónico

30

	Compuesto preparado según el Ejemplo 1	1 g
	R-(OCH ₂ -CH ₂) ₂ -OSO ₃ Na (R = alquilo C ₁₂ -C ₁₄ en las	

409075

- 19.-



1	proporciones de 70/30)	10 g
	Dietanolamida de los ácidos grasos de la copra	3 g
	Agua c.s. para	100 g
	pH = 7	
5	<u>Ejemplo 18</u>	
	<u>Champú aniónico</u>	
	Compuesto preparado según el Ejemplo 1	0,75 g
	Alquilsulfato de trietanolamina (alquilo = C ₁₂ /C ₁₄ 70/30)	15 g
10	Monoetanolamida de ácido graso de la copra	4 g
	N-laurilsarcosinato sódico	3 g
	Lanolina acetilada	3 g
	Agua c.s. para	100 g
	pH 7,5	
15	<u>Ejemplo 19</u>	
	<u>Champú no iónico</u>	
	Compuesto preparado según el Ejemplo 1	2,5 g
	$R-\left(\begin{array}{c} \text{OCH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}\right)_4 \text{OH}$	15 g
20	R = alquilo C ₁₂ H ₂₅	
	Lanolina anhidra alcoxilada, comercializada bajo la marca registrada "Lantrol AWS" por Malstrom Chemical Corporation, New Jersey (USA)	1,5 g
	Hidroxipropilmetilcelulosa	0,3 g
	Acido cítrico c.s. para pH 6	
25	Agua c.s. para	100 g
	<u>Ejemplo 20</u>	
	<u>Champú catiónico</u>	
	Compuesto preparado según el Ejemplo 6	1,5 g
30	Bromuro de dodecil-tetradecil y hexadecil- trimetilamonio, comercializado bajo la marca registrada "Cetavlon"	5 g

409075



1975

1

EJEMPLO 23

Crema de tratamiento para cabello seco

	Compuesto preparado según el Ejemplo 1, c.s. para	3 g
	Alcohol cetílico	2 g
5	Alcohol estearílico	2 g
	Alcohol cetil-estearílico oxietilenado con 15 moles de óxido de etileno	4 g
	Hidroxietilcelulosa	2 g
	Colorante	0,1 g
	Perfume	0,2 g
10	Agua c.s. para	100 g

La aplicación de esta crema va seguida de un enjuagado de los cabellos.

EJEMPLO 24

Acondicionador para cabellos secos

15

	Compuesto preparado según el Ejemplo 1, c.s. para	0,5 g
	Copolímero de polivinilpirrolidona/acetato de vinilo 70/30 (PM = 40.000)	0,5 g
	Perfume	0,15 g
	Colorante	0,05 g
20	Agua c.s. para	100 g

Este acondicionador se utiliza después del lavado con champú y antes del marcado, sin enjuagado intermedio.

EJEMPLO 25

Loción contra la caspa de uso diario

25

	Compuesto preparado según el Ejemplo 1 c.s. para	0,5 g
	Bromuro de laurilisoquinolinio	1,3 g
	Acido láctico c.s. para pH 5-5,3	
	Alcohol etílico	55 cm ³
	Pantotenato de mentol	0,1 g
30	Perfume	0,3 g



1975

409075

1	Colorante	0,1 g
	Agua c.s. para	100 g

EJEMPLO 26

Champú aniónico

5	Alquilsulfato amónico (alquil derivado de la copra)	3 g
	Alquil-éter-sulfato sódico (alquil derivado de la copra + 2 moles de óxido de etileno)	7 g
	Compuesto obtenido según el Ejemplo 4	1 g
10	Dietanolamida láurica	3 g
	Mezcla de monoglicéridos y diglicéridos de ácidos grasos, comercializada con la marca "ARLACEL 186" por Atlas	0,5 g
	Acido láctico c.s. para pH 7,5	
15	Agua c.s. para	100 g

Se obtiene una fórmula transparente.

EJEMPLO 27

Champú aniónico

20	Alquil-éter-sulfato sódico (radical alquilo derivado de los ácidos grasos de la copra + 2 moles de óxido de etileno)	10 g
	Dietanolamida de la copra	3 g
	Compuesto según el Ejemplo 10	0,8 g
	Monolaurilsulfosuccinato sódico	2 g
	Acido láctico c.s. para pH 7,5	
25	Agua c.s. para	100 g

Los cabellos así tratados por la fórmula anterior presentan un buen desenredado y volumen. Los cabellos son brillantes y nerviosos.

EJEMPLO 28

30

409075



1

En la composición del Ejemplo 27 se sustituye el compuesto preparado según el Ejemplo 10 por el compuesto preparado según el Ejemplo 11.

5

En todos los ejemplos de aplicación anteriores, el peso del polímero es expresado en materia activa.

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

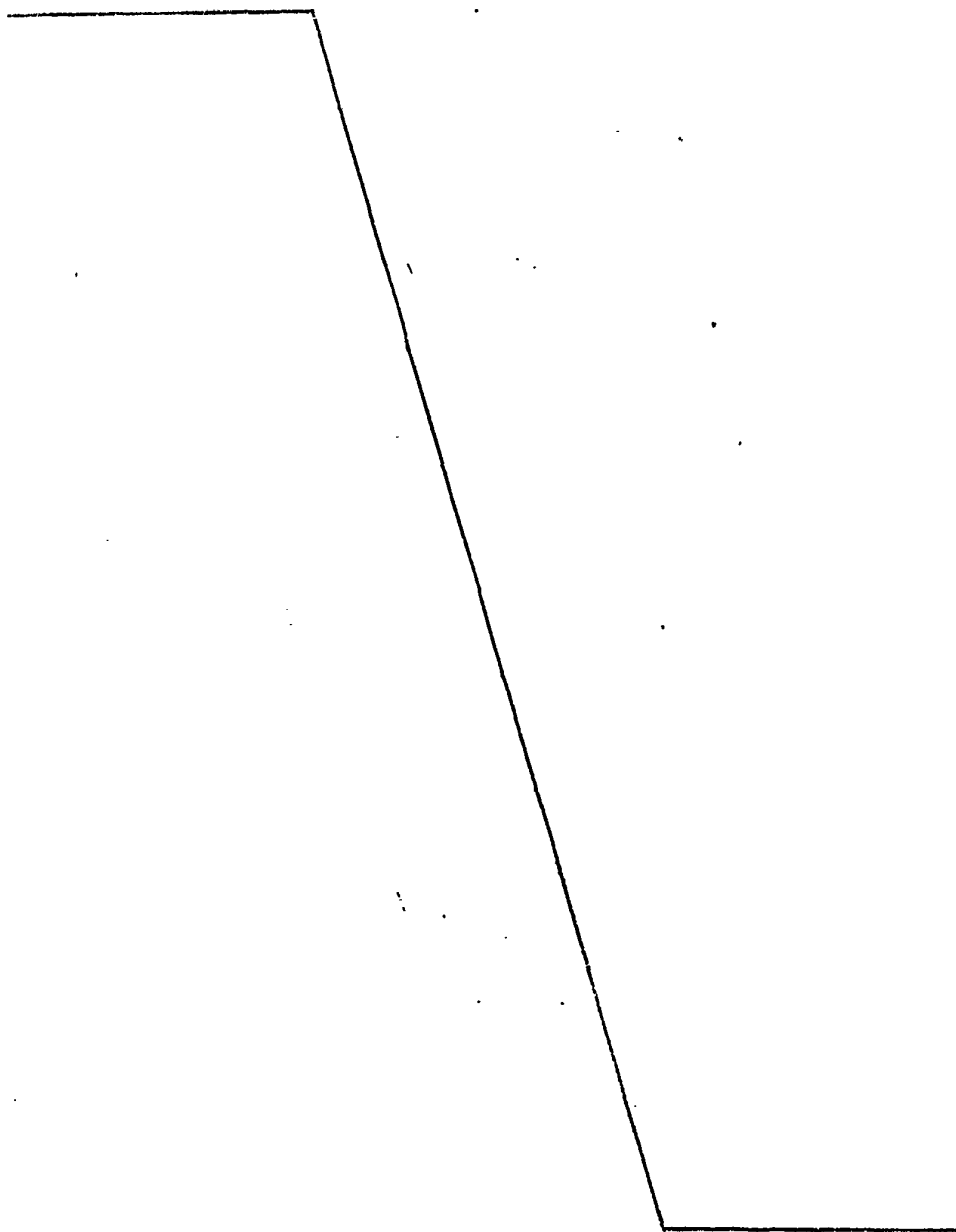
10

15

20

25

30



409075

- 24 -



1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una composición cosmética para cabellos, que contiene un polímero derivado de una amina heterocíclica, caracterizado por:

5

(I) preparar un polímero catiónico filmógeno de bajo peso molecular de fórmula:



10

donde A representa un radical derivado de un heterociclo que contiene dos funciones amina secundaria y de preferencia el radical $- N \text{ (ciclohexano) } N-$ y Z representa el símbolo B o B'; y B y B', iguales o diferentes, representan un radical divalente que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada conteniendo hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, no sustituido o sustituido con grupos hidroxilo o bencilo y pudiendo contener además de átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre, 1 a 3 grupos aromáticos o heterocíclicos; los átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre pueden estar presentes en forma de grupos éter, tioéter, sulfóxido, sulfona, sulfonio, amina, alquilamina, alqueni-
lamina, bencilamina, óxido de amina, amonio cuaternario, amida, imida, alcohol, éster y/o uretano; por poliadición o policondensación de:

15

20

25

(a) piperazina y sus derivados como, por ejemplo, N,N'-bis (hidroxietyl)piperazina N,N'-bis (2,3-epoxipropil) piperazina y N,N'-bis (1,3-piperazin-2-propanol) sobre

30

(b) un compuesto bifuncional que es:
(1) un dihaluro de alquilo o de alquilarilo o (2) un derivado halogenado más complejo y en particular bis (cloroacetil)etilendiamina o (3) una bis-halohidrina y en particular el éter bis-3-cloro-2-hidroxi-propílico o una bis-clorhidri

MFE



1975

409075

1 na obtenida por condensación de epiclorhidrina sobre (i)
una amina primaria y en particular una alquilamina, alque-
nilamina o bencilamina, eventualmente hidroxiladas; (ii) -
5 una diamina bis-secundaria como piperazina, 4,4'-dipiperidi-
lo, bis-4,4'-N-(metilaminofenil)metano, o N,N'-dimetileteti-
lendiamina o propilendiamina, (iii) un α, ω -dimercaptoalca-
no o (iv) un diol como etilenglicol o un difenol como hi-
droquinona o "bisfenol" A o (4) un bis-epóxido como éter
diglicídico o N,N'-bis-(2,3-epoxipropil)piperazina o (5)
10 una epihalohidrina como epiclorhidrina o epibromhidrina o
(6) un derivado bis insaturado como divinilsulfona, el deri-
vado bis-maleimida de etilendiamina, una bis-acrilamida --
como la metilen-bis-acrilamida o la piperazin-bis-acrilami-
da o (7) un ácido insaturado como el ácido acrílico o meta-
15 crílico o un éster metílico o etílico de tal ácido u (8) -
un diácido y en particular ácido succínico, adípico, 2,2,4-
trimetil- o 2,4,4-trimetil-adípico o terfeftálico, un clo-
ruro de ácido o un éster metílico o etílico de tal ácido o
20 (9) un di-isocianato en particular el di-isocianato de to-
lueno o di-isocianato de 2,2,4-trimetil- o 2,4,4-trimetil-
hexametileno;

efectuándose la reacción de poliadición o de poli-
condensación a la presión normal y a una temperatura com-
prendida entre 0° y 100°C, siendo la relación molar (a):(b)
25 de 0,85:1 a 1,15:1;

(II) a continuación oxidar el polímero obtenido -
con agua oxigenada o con perácidos;

(III) disolver o dispersar el polímero de fórmula
30 (I), con un peso molecular comprendido entre 1000 y 15.000,
en agua o en una solución hidroalcohólica, en una propor-

MFE

409075

- 26 -



1 ción de 0,1 a 5% del peso total de la composición;

(IV) ajustar eventualmente el pH entre 3 y 11 mediante un agente acidulante o alcalinizante compatible con la solución;

5 (V) añadir eventualmente un agente tensoactivo -- aniónico, catiónico, no iónico, anfótero y/o zwitteriónico y/o una o varias resinas cosméticas, colorantes y/o coadyuvantes cosméticos compatibles.

10 2. Un procedimiento de preparación de una composición cosmética para cabellos según la Reivindicación 1, caracterizado porque B y B', iguales o diferentes, representan un radical divalente que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada, conteniendo hasta 7 átomos de -- carbono en la cadena principal, no sustituido o sustituido con grupos hidroxilo o bencilo y pudiendo contener además 15 de átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno, 1 a 3 ciclos aromáticos o heterocíclicos; pudiendo encontrarse los átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre en forma de un solo grupo éter o tioéter y/o en forma de uno o varios grupos sulfóxido, sulfona, sulfonio, amina, alquilamina, alquenilamina, 20 bencilamina, óxido de amina, amonio cuaternario, amida, imida, alcohol, éster y/o uretano:

25 3. Un procedimiento de preparación de una composición cosmética según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por efectuar la policondensación de piperazina y epíclorhidrina.

30 4. Un procedimiento de preparación de una composición cosmética según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por efectuar la policondensación de N,N'-bis (2,3-epoxipropil)piperazina.

M/E

409075



1975

1

5. Un procedimiento de preparación de una composición cosmética según las Reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por efectuar la condensación de piperazina, bencilamina y epíclorhidrina.

5

6. Un procedimiento de preparación de una composición cosmética según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por efectuar la policondensación de N,N'-bis(2,3-epoxipropil)piperazina y cetilamina.

10

7. Un procedimiento de preparación de una composición cosmética según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por efectuar la policondensación de N,N'-bis (2,3-epoxipropil)piperazina y dodecilamina.

15

8. Un procedimiento de preparación de una composición cosmética según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por efectuar la policondensación de piperazina y N,N'-bis (cloroacetil)etilendiamina.

20

9. Un procedimiento de preparación de una composición cosmética según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por efectuar la policondensación de N,N'-bis (2,3-epoxipropil)piperazina, oleilamina y piperazina.

25

10. Un procedimiento de preparación de una composición cosmética según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por efectuar la policondensación de piperazina y éter diglicídico.

30

11. Un procedimiento de preparación de una composición cosmética según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por efectuar la policondensación de piperazina y metilen-bis-acrilamida.

12. Un procedimiento de preparación de una composición cosmética según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracteri-

mg

409075



1 zado por efectuar la policondensación de piperazina y pi-
perazin-bis-acrilamida.

5 13. Un procedimiento de preparación de una composi-
ción cosmética según las reivindicaciones 1 o 2, caracte-
rizado por efectuar la policondensación de piperazin-1,3-pro-
panol-2 y metilen-bis-acrialmida.

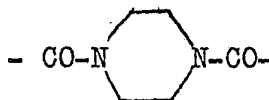
10 14. Un procedimiento de preparación de una composi-
ción cosmética según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracte-
rizado por efectuar la policondensación de bis-1,3-piperazin-
propanol-2 y piperazin-bis-acrilamida.

15 15. Un procedimiento de preparación de una composi-
ción cosmética según las Reivindicaciones 1 a 14, caracte-
rizado por oxidar el polímero de fórmula (I) obtenido en la
etapa (I).

16. Un procedimiento de preparación de una composi-
ción cosmética según la reivindicación 15, caracterizado -
por utilizar como oxidante agua oxigenada o un perácido.

20 17. Un procedimiento de preparación de una composi-
ción cosmética según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracte-
rizado porque B y B', iguales o diferentes, representan --
un radical alquileno de cadena lineal o ramificada conte-
niendo hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, -
no sustituido o sustituido con un grupo hidroxilo, o un --
grupo alquileno o hidroxialquileno conteniendo hasta 7 áto-
25 mos de carbono, interrumpido por un grupo éter y/o por uno
o varios grupos seleccionados entre el grupo formado por -
amina, alquilamina, alquenilamina, bencilamina, óxido de -
amina, amonio cuaternario, carboxamida, piperazinilo y el
30 grupo

M/E



409075

- 29 -

2



1

18. Un procedimiento de preparación de una composición cosmética según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por efectuar la policondensación de la piperazina y de la epíclorhidrina y oxidar el polímero obtenido con agua oxigenada.

5

19. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer en la Patente de invención que se solicita por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION COSMETICA PARA CABELLOS QUE CONTIENE UN POLIMERO DERIVADO DE UNA AMINA HETEROCICLICA".

10

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

15

Madrid, 28 noviembre de 1.972

BERNARDO UNGRIA

p.p.

20

25

30

ME