

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	469308	10 AI
	21	FECHA DE PRESENTACION	29 ABR. 1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

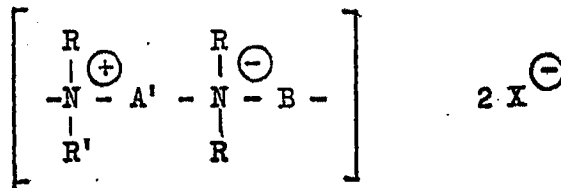
(Case 1-11125/1+2/+)
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 21 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
5463/77 15957/77	2 Mayo 1977 23 Diciembre 1977	Suiza Suiza
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F; A61K	
34 TITULO DE LA INVENCIÓN		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES POLIMERICAS DE AMONIO CUATERNARIO ESPECIALMENTE ACTIVAS PARA EL TRATAMIENTO COSMETICO DEL CABELLO"		
71 SOLICITANTE (ES)		
CIBA-GEIGY AG.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Hans Wegmüller - Dr. Ulrich Horn - Walter Hungerbühler y Jaroslav Haase.		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

DESCRIPCIÓN

Por la copia pública de la solicitud de patente alemana 2.521.960 se conoce el empleo de sales poliméricas de amonio cuaternario en agentes cosméticos.

5. Estas sales de amonio cuaternario contienen unidades periódicas de la fórmula



10. en la que

X⁻ es un anión de un ácido mineral o de un ácido orgánico,

R es alquilo inferior o hidroxietilo y

R' es un radical alifático, cicloalifático

15. o aralifático con 20 átomos de carbono a lo sumo; o bien

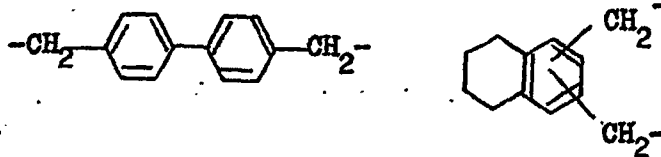
R y R', que están ligados al mismo átomo de nitrógeno, pueden formar con éste un heterociclo, el cual puede contener,

20. además del átomo de nitrógeno, otro heteroátomo más; y

A' y B son los grupos $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ o grupos alifáticos, eventualmente substituídos

o interrumpidos por heteroátomos, aunque

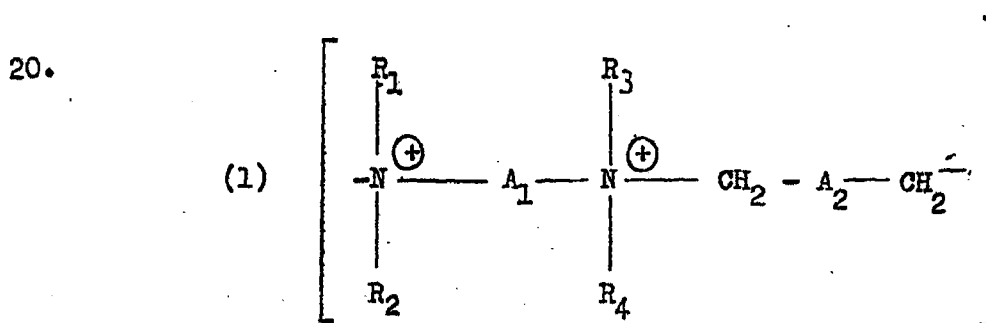
25. ni como A' ni como B se citan los miembros de unión



5. Los agentes cosméticos, y en particular los cosméticos para el cabello, que contienen estas sales de amonio cuaternario no alcanzan todavía a satisfacer en todos los puntos. Si, por ejemplo, se emplean las sales de amonio cuaternario en añadidos para el cabello se obtienen tocados que presentan sólo escasa estabilidad y que, sobre todo en clima húmedo, pronto pierden la forma.
- 10.

15. Misión de este invento es pues poner a disposición nuevos agentes cosméticos, y en particular cosméticos para el cabello, que aporten mejor estabilidad de los tocados.

Objeto de este invento es el empleo, en agentes cosméticos, de sales poliméricas de amonio cuaternario cuyas unidades catiónicas corresponden a la fórmula



25. en la que

R₁, R₂, R₃ y R₄

son iguales o diferentes y significan alquilo, cicloalquilo o alqueno con 20 átomos de carbono a lo sumo, eventualmente sustituidos, arilo o aralquilo; o bien

5.

(R₁ y R₂) y/o (R₃ y R₄)

junto con el átomo de nitrógeno a que están unidos forman un anillo heterocíclico con 3 a 6 eslabones cíclicos, eventualmente sustituido;

10.

A₁

es -(CH₂)_m- (donde m es un número por valor de 1 a 20), eventualmente interrumpido por una, a lo menos, agrupación -S-,
O
-C- o -CH=CH- o sustituido con un radical,

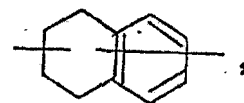
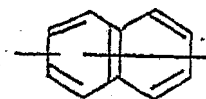
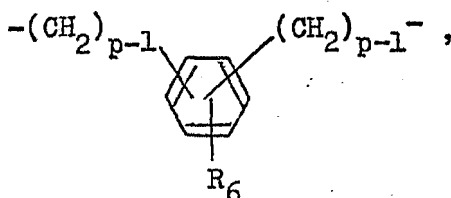
15.

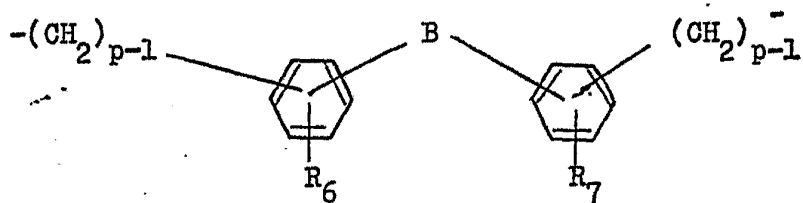
a lo menos, de hidroxilo, de halógeno, de nitrilo, de alquilo, de hidroxialquilo, de alcoxilo, de carboxilo o de carboalcoxilo o con un radical, a lo menos, de arilo o aralquilo, eventualmente sustituido;

20.

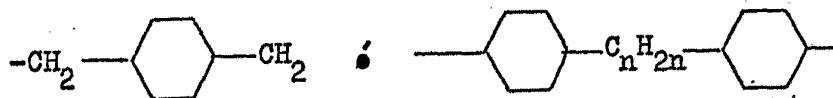
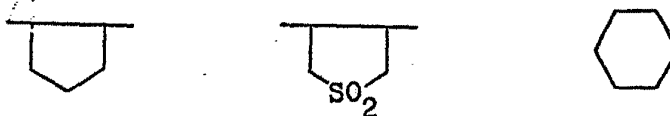
polioxialquileno; un radical de las fórmulas

25.





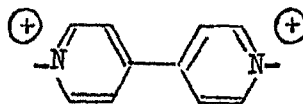
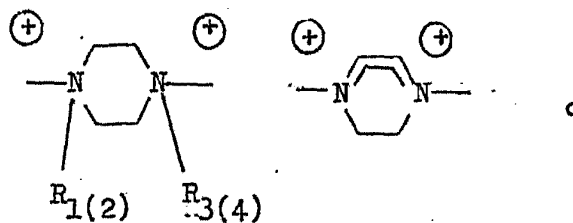
5.



10.

o, junto con los átomos de nitrógeno y uno a lo menos de cada uno de los sustituyentes ligados a los átomos de nitrógeno, un radical de las fórmulas:

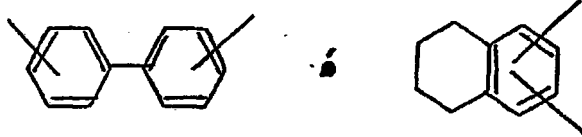
15.



20.

R_6 y R_7 son hidrógeno, alquilo, hidroxilo o halógeno-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxilo, halógeno, carboxilo, carboalcoxilo o fenilo,

B. es el enlace directo, $-O-$, $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$, $-S-$, $-SO_2-$
o alquileno, eventualmente substituído,
n es un número por valor de 1 a 6,
5. p es un número por valor de 1 a 3, preferen-
temente 1 ó 2, y
A₂ es un radical de la fórmula



10. Objeto del invento son además los agentes
cosméticos y los procedimientos de tratamiento cosmé-
tico en los que se empleen los agentes.

15. Los radicales R₁, R₂, R₃ y R₄ en las uni-
dades catiónicas de las sales poliméricas de amonio
cuaternario de la fórmula (1) pueden ser radicales
alquílicos con 1 a 20 átomos de carbono, lineales o
ramificados, como por ejemplo metilo, etilo, propilo,
isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, hexilo,
20. octilo, isooctilo, octilo terciario, decilo, dodecilo,
tetradecilo, hexadecilo, octadecilo o eicosilo.

Se prefieren los radicales alquílicos con
1 a 10, y en particular 1 a 4, átomos de carbono; metilo
y etilo son excepcionalmente apropiados.

25. Radicales alquílicos substituídos son, por
ejemplo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxialquilo,
alquiltioalquilo, alquilcarbonilalquilo, alquilsulfonil-

alquilo, arilcarbonilalquilo y arilsulfonilalquilo, donde "arilo" es un hidrocarburo aromático mononuclear, binuclear o trinuclear, especialmente fenilo o naftilo; ácido alquilcarboxílico, carboalcoxi- y dicarboalcoxi-alquilo; carbonamidoalquilo, eventualmente N- o N,N-substituído con alquilo inferior (C_1-C_4) o arilo, por ejemplo fenilo.

10. En el caso de los radicales cicloalquílicos se trata esencialmente de ciclopentilo y ciclohexilo, que eventualmente pueden estar substituídos.

15. Los radicales alquénílicos pueden contener de 2 a 20 átomos de carbono. Se prefieren los de 2 a 10 o en particular los de 2 a 4 átomos de carbono. Son aptos los radicales alquénílicos que corresponden a los radicales alquílicos que se han citado. Los substituyentes que se han indicado para los radicales alquílicos pueden en general ser empleados también para los radicales alquénílicos.

20. Radicales arílicos y aralquílicos son en particular fenilo y bencilo, que eventualmente están substituídos con hidroxilo, con ciano, con halógeno (flúor, cloro, bromo y yodo) o carboxilo; alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxilo y alquiltio, en los que se prefieren los radicales alquílicos o alcoxílicos inferiores; alcoxialquilo, carboalcoxi- y dicarboalcoxi-alquilo, donde preferentemente existen

25.

- en cada porción alquímica o alcofílica de 1 a 4 átomos de carbono; ácido alquilcarboxílico, donde el alquilo contiene preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono; y carbonamidoalquilo, eventualmente N- o N,N-substituído con alquilo inferior (C₁-C₄).
- 5.

- Los dos substituyentes en cada nitrógeno pueden además formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo heterocíclico de 5 ó 6 eslabones cíclicos, eventualmente substituído. Ejemplos de tales anillos heterocíclicos son el anillo piperidínico, el morfolínico, el tiomorfolínico, el pirrolidínico o el imidazolínico.
- 10.

- El miembro puente A₁ es, por ejemplo, una agrupación alquilénica de la fórmula $-(CH_2)_m-$, donde m es un número entero por valor de 1 a 20, preferentemente 1 a 12. La agrupación alquilénica puede estar interrumpida por un átomo de azufre, por $-C(=O)-$ o $-CH=CH-$; eventualmente estos grupos aparecen también varias veces. Posibles substituyentes que estén ligados a la cadena alquilénica pueden ser hidroxilo, halógeno (en particular, flúor, cloro y bromo), nitrilo, alquilo, hidroxialquilo o alcoxilo, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo, hidroximetilo o hidroxietilo o bien metoxilo, etoxilo, propoxilo y butoxilo.
- 15.
- 20.
- 25.
- Asimismo carboxilo (-COOH) y carboalcoxilo, donde el radical alcofílico puede contener de 1 a 20 átomos de carbono.

Otros substituyentes pueden ser arilo y aralquilo, de preferencia fenilo y bencilo, que eventualmente están substituídos ulteriormente con alquilo inferior, halógeno o hidroxilo.

5. Si el miembro puente A_1 es un radical polioxialquílico, entran en cuenta fundamentalmente radicales polioxi-etilénicos o en particular polioxi-propilénicos: $-(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2-$ o $-(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}CH_2O)_xCH_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$,

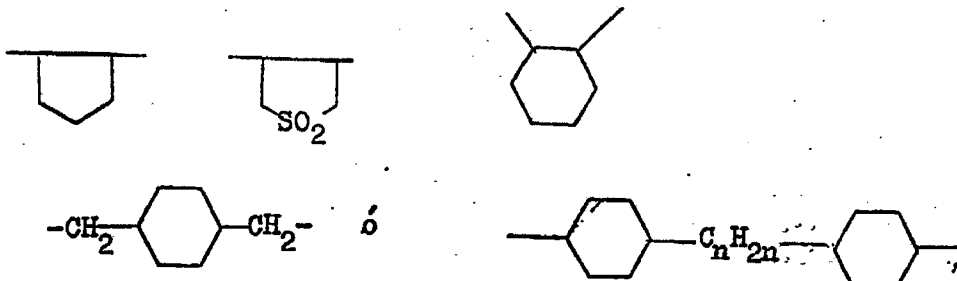
10. donde x es 1 a lo menos. Como límite superior para x puede asumirse 50 aproximadamente. Los valores preferidos para x se hallan más o menos entre 1 y 40, preferentemente entre 4 y 40.

15. A_1 puede ser además un miembro puente aromático que se derive de un cuerpo aromático mononuclear o binuclear (benceno, naftalina). Ejemplos de ellos son fenileno, eventualmente substituído, que eventualmente está ligado con los átomos de nitrógeno por medio de agrupaciones metilénicas ($-CH_2-$); naftalina substituída, difenilo, eventualmente substituído, óxido de difenilo, sulfuro de difenilo, difenilsulfona o benzofenona.

20. En el caso de los posibles substituyentes en estos miembros puente aromáticos se trata normalmente de alquilo inferior, hidroxio o halo-alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxilo, halógeno (en particular, cloro y bromo), carboxilo, carboalcoxilo y fenilo.

25.

Miembros puente con agrupaciones cicloalquílicas son en particular agrupaciones de las fórmulas

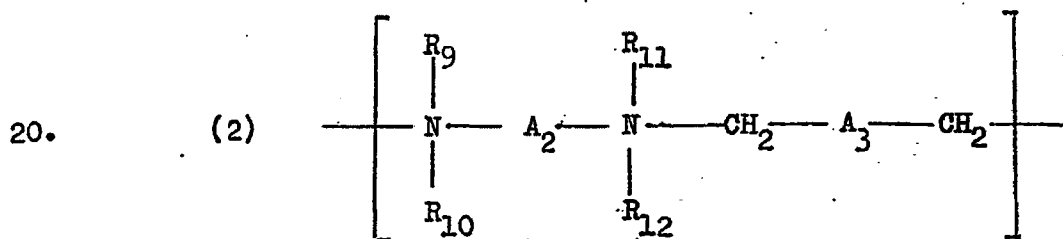


donde

n es un número entero por valor de 1 a 6.

10. El pondeo entre los dos átomos de nitrógeno puede realizarse también por medio de los sustituyentes (R_1 a R_4) que están ligados a los átomos de nitrógeno. Con inclusión de ambos átomos de nitrógeno se obtienen entonces, por ejemplo, agrupaciones de piperacina, de 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano o de dipiridilo.
- 15.

Sales poliméricas de amonio cuaternario especialmente apropiadas contienen pues las unidades catiónicas de la fórmula



en la que

25. R_9, R_{10}, R_{11} y R_{12}

- son iguales o diferentes entre sí y significan alquenilo con 2 a 20 átomos de carbono, hidroxilo, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono; alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo y alquilcarbonilalquilo con 1 a 10 átomos de carbono; arilcarbonilalquilo, alquilsulfonilalquilo y arilsulfonilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono
5. cada uno en la porción alquímica; ácido alquilcarboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica; carboalcoxialquilo y di-(carboalcoxi)-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono cada uno en la porción alcoxílica o alquímica; carbo-
10. namidoalquilo con 1 a 10 átomos de carbono cada uno en la porción alquímica y eventualmente N-sustituídos con alquilo inferior o con arilo; o bien fenilo o
15. bencilo, eventualmente sustituido con hidroxilo, con ciano, con halógeno y con carboxilo; alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxilo y alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono; alcoxialquilo, carboal-
20. coxialquilo y di-(carboalcoxi)-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono cada uno en la porción alquímica o alcoxílica; ácido alquilcarboxílico con 1 a 4 átomos de car-
- 25.

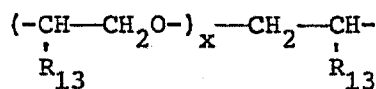
5. bono en la porción alquímica; o carbonamidoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la porción alquímica y eventualmente N-sustituído con alquilo inferior; o bien (R₉ y R₁₀) y/o (R₁₁ y R₁₂) junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo heterocíclico con 5 ó 6 eslabones cíclicos, eventualmente sustituido,

10. A₃ significa -(CH₂)_m- (donde m es un número por valor de 1 a 20), eventualmente interrumpido por una agrupación a lo menos de -S-, -C- o -CH=CH o sustituido con un

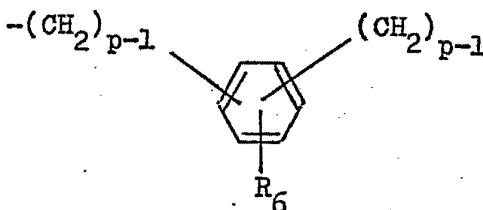
15. radical a lo menos de hidroxilo, cloro, nitrilo o alquilo, alcoxilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbón, carboxilo o carboalcoxilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 4, átomos de carbono en el radical alquílico o radicales, eventualmente sustituidos, de fenilo o bencilo;

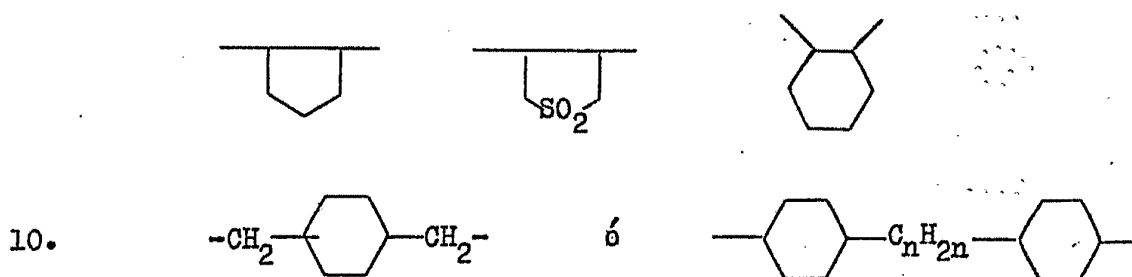
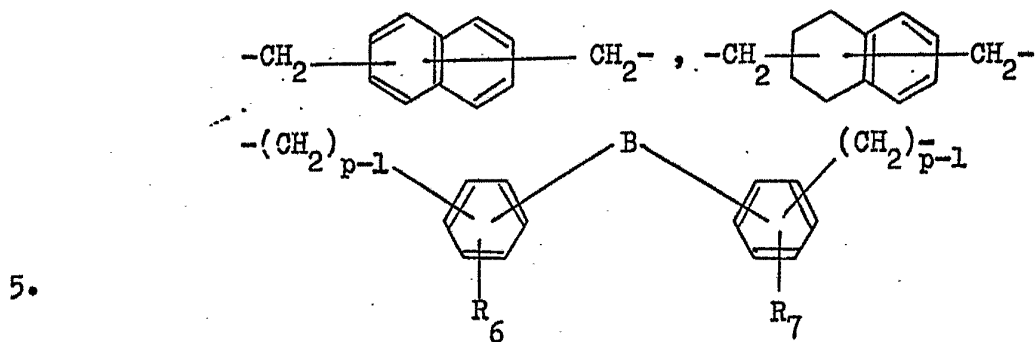
20.

A₃ es además un grupo de la fórmula

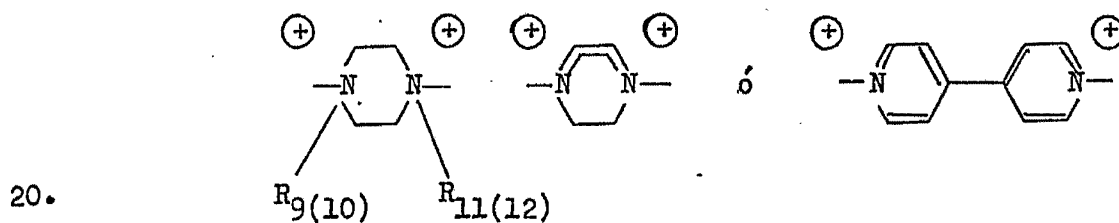


25. un radical de las fórmulas





15. o, junto con los átomos de nitrógeno y uno a la menos de cada sustituyente que está ligado a los átomos de nitrógeno, un radical de las fórmulas



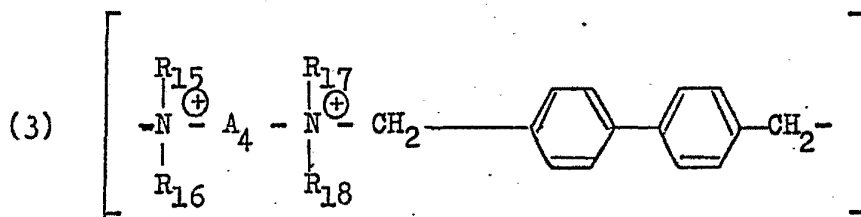
R_{13} es hidrógeno o metilo,
 x es 1 por lo menos y

A_2 , R_6 , R_7 , B , n y p
 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

25.

Se prefieren además en particular aquellas de estas sales poliméricas de amonio cuaternario cuyas

unidades catiónicas corresponden a la fórmula



5.


en la que

R_{15} , R_{16} , R_{17} y R_{18}

son iguales o diferentes entre sí y significan alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo y cianoalquilo con 1 a 4

10.

átomos de carbono; ciclopentilo, ciclohexilo y alqueno con 2 a 4 átomos de carbono, $\text{CH}_3\text{COCH}_2-$, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2-$, $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOCCH}_2-$,

$(\text{CH}_3\text{OOC})_2\text{CH}-$, $\text{H}_3\text{NCOCH}_2-$;  $-\text{NHCOCH}_2-$; o

15.

fenilo o bencilo, eventualmente substituídos con hidroxilo, amino, ciano, flúor, cloro, bromo, alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, alcoxilo y alquiltio con 1

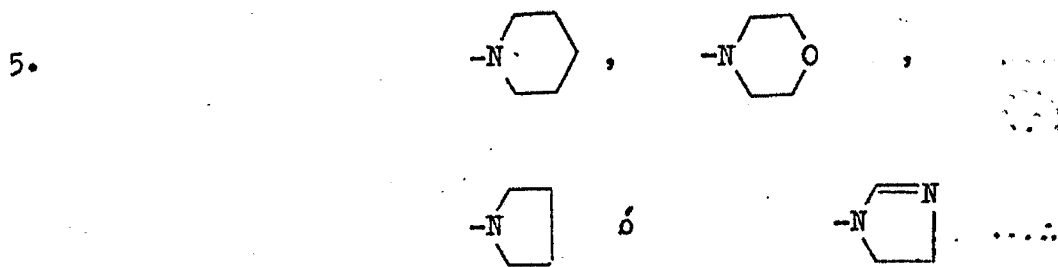
20.

ó 2 átomos de carbono cada uno, alcoxialquilo, carboalcoxialquilo y di-(carboxialquilo) con 1 ó 2 átomos de carbono cada uno en la porción alquímica o alcofílica, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, carbonamidoalquilo

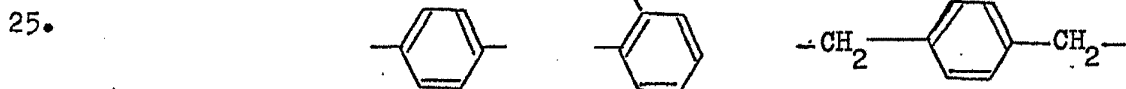
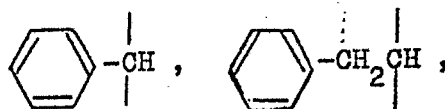
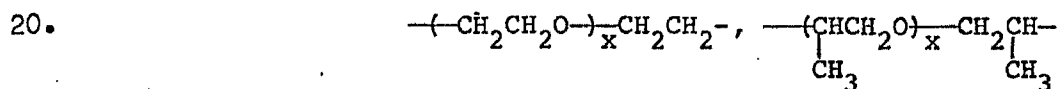
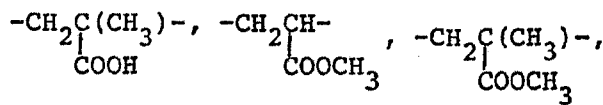
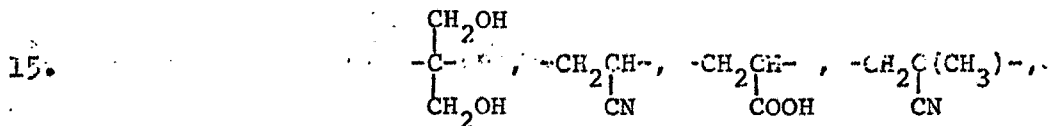
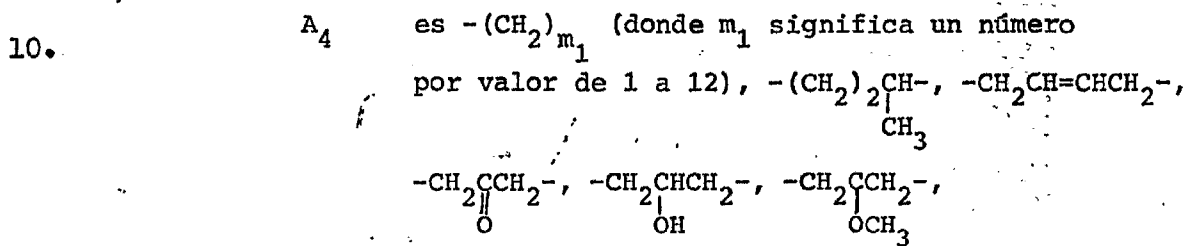
25.

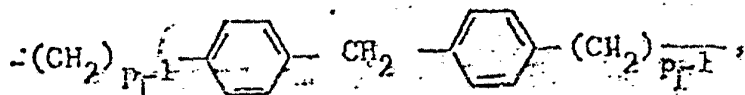
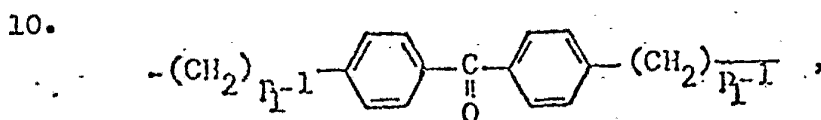
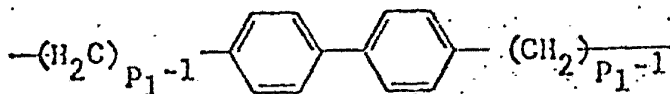
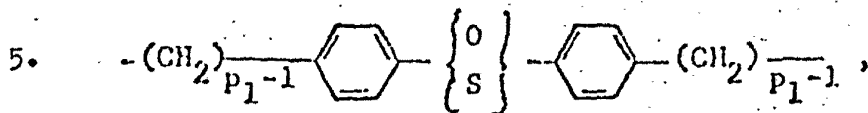
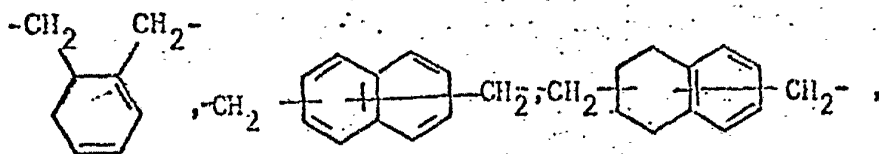
con 1 ó 2 átomos de carbono en la porción alquímica y eventualmente N-substituído

con alquilo inferior; o bien (R_{15} y R_{16})
y/o (R_{17} y R_{18}), junto con el átomo de
nitrógeno al que están unidos, forman un
anillo heterocíclico de las fórmulas

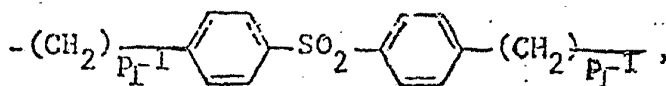


y

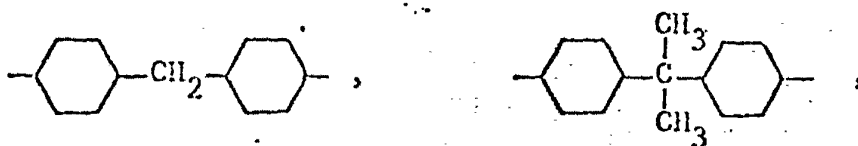
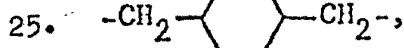
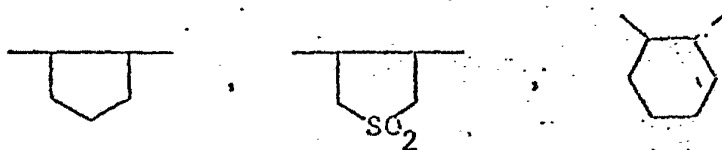




15.

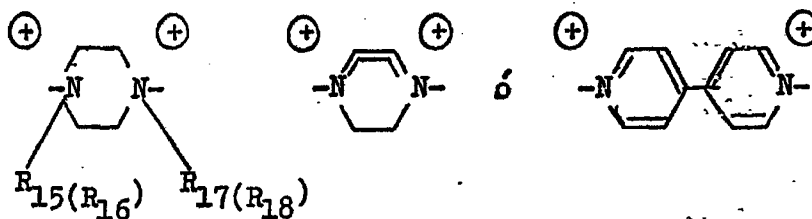


20.



(donde x es 1 a lo menos y p_1 es 1 ó 2);
o bien, junto con los átomos de nitrógeno
y uno a lo menos de cada uno de los subs-
tituyentes ligados a los átomos de nitró-
geno, un radical de las fórmulas

5.



10.

En particular se emplean en los agentes
cosméticos compuestos de la fórmula (3) en los que
 R_{15} , R_{16} , R_{17} y R_{18} son iguales o diferentes entre
sí y significan alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4
átomos de carbono, alquenilo con 2 a 4 átomos de

15.

carbono, $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2-$ o bencilo, o bien
(R_{15} y R_{16}) y/o (R_{17} y R_{18}) junto con el átomo de
nitrógeno a que están unidos forman un anillo hetero-
cíclico de la fórmula

20.

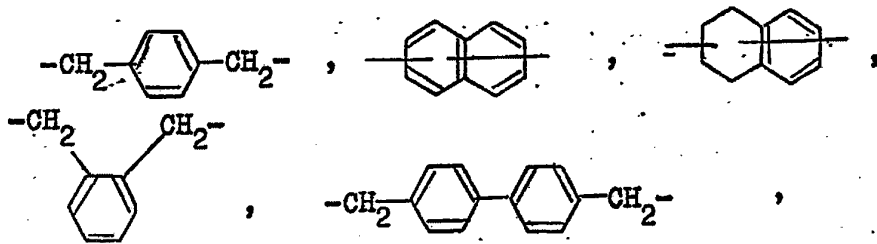


y A_4 significa $-(\text{CH}_2)_{m_1}-$ (donde m_1 es un número por
valor de 1 a 12), $-(\text{CH}_2)_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$, $-\text{CH}_2\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}_2-$,

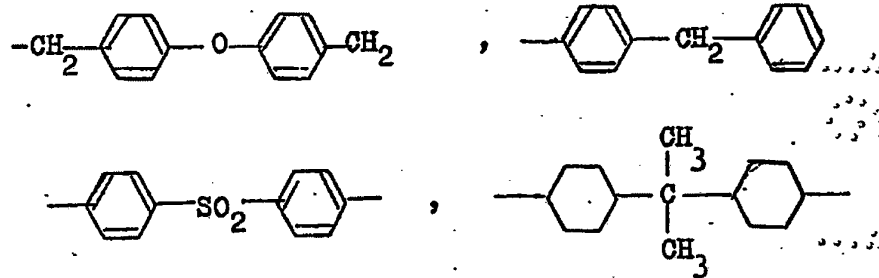
25.

$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$, $-\{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}\}_x-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ (donde x es 1 por lo

menos)

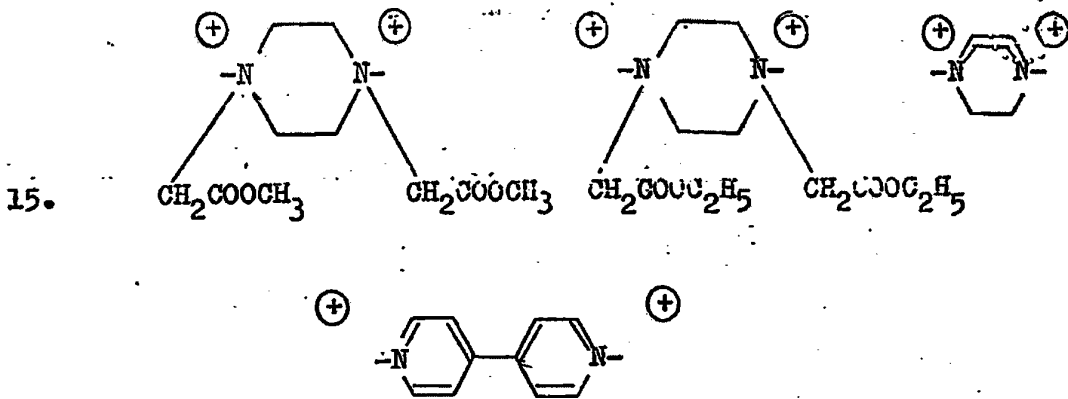


5.



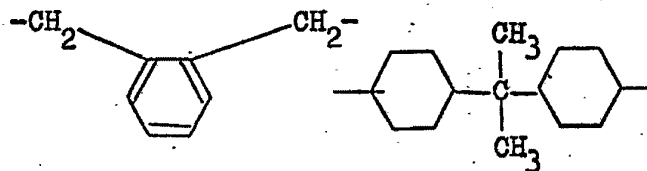
10.

o junto con los átomos de nitrógeno y uno a lo menos de cada uno de los sustituyentes ligados a los átomos de nitrógeno, un radical de las fórmulas



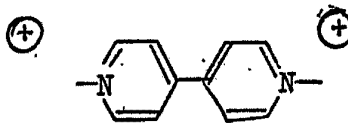
20.

Se prefiere el empleo de sales poliméricas de amonio cuaternario en las que A_4 sea $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-6'$
 $\text{-(CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{O)}_{2,6}\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-}$,



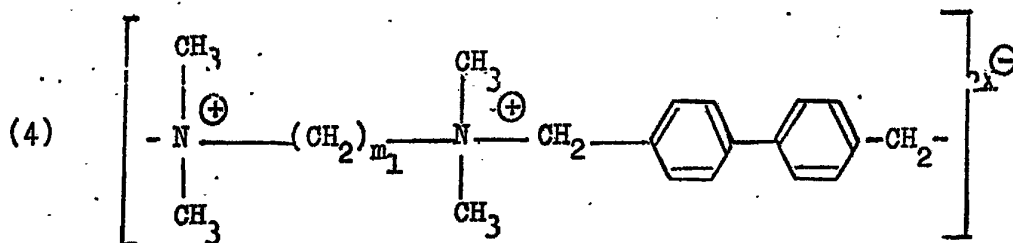
25.

o junto con los átomos de nitrógeno y los dos sustituyentes ligados a los átomos de nitrógeno forme el radical

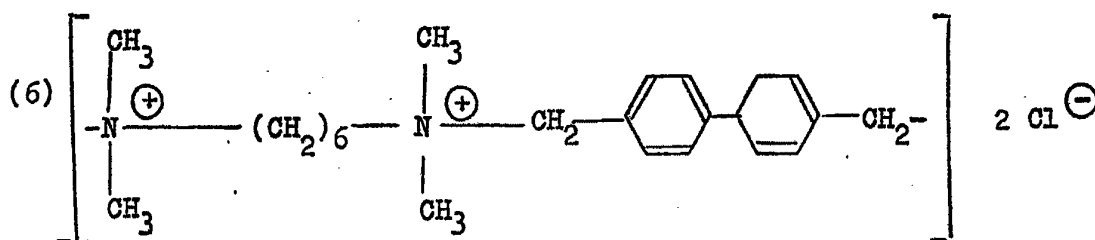
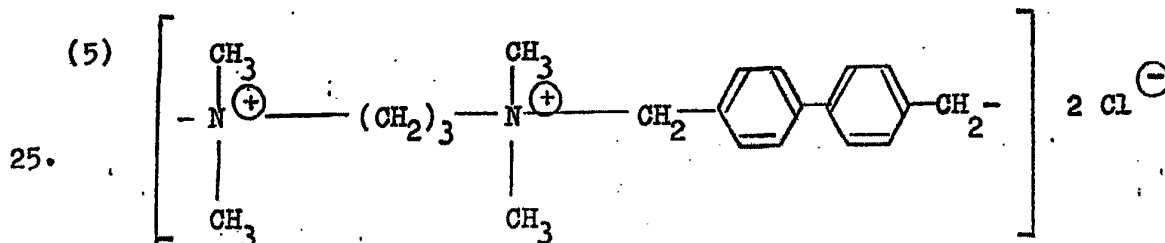


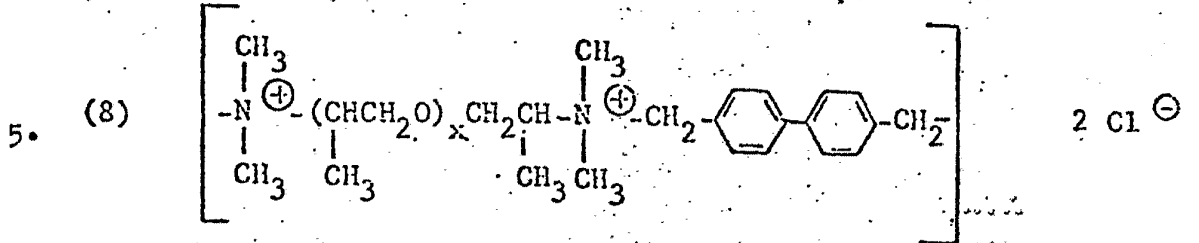
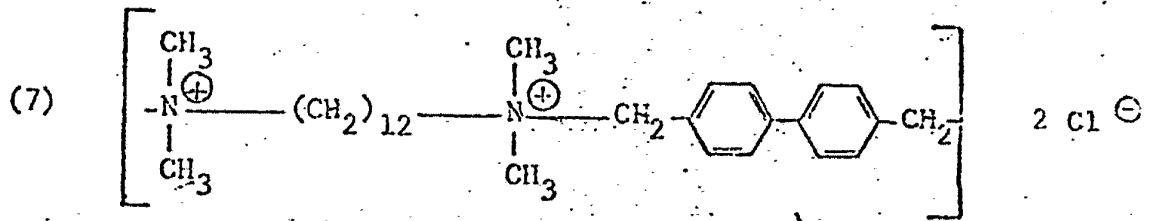
5. En el caso de las unidades catiónicas de la fórmula (3), lo mismo que en las fórmulas que siguen, puede tratarse también de isómeros o mezclas de isómeros, pues el radical difenílico puede estar sustituido en diversos lugares con los grupos de metileno (-CH₂). Para no enumerar cada vez todos los isómeros, se indican siempre los isómeros p,p'-sustituídos únicamente.
- 10.

15. En detalle, cabe citar a título de ejemplos las sales poliméricas de amonio cuaternario con unidades periódicas de las fórmulas siguientes:

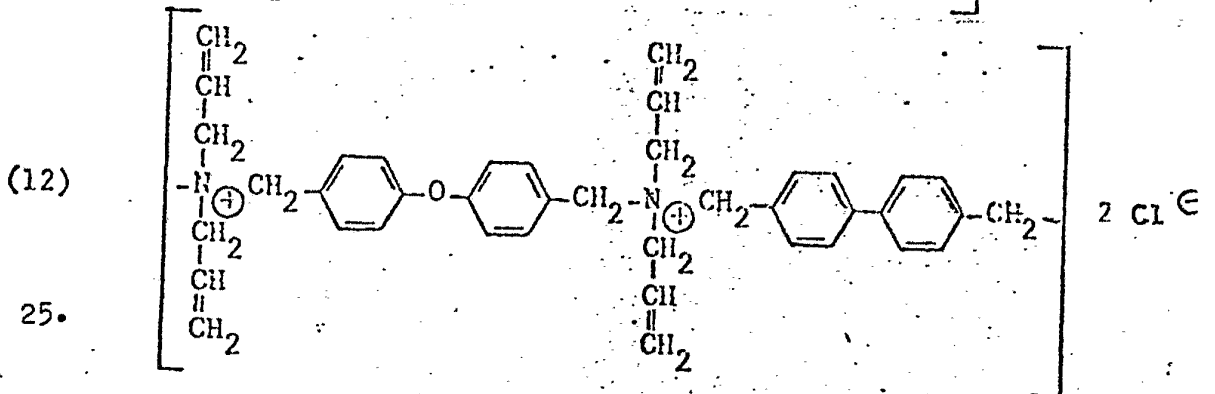
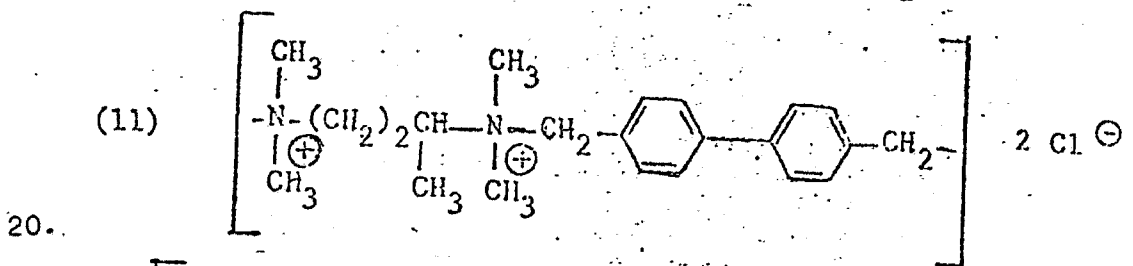
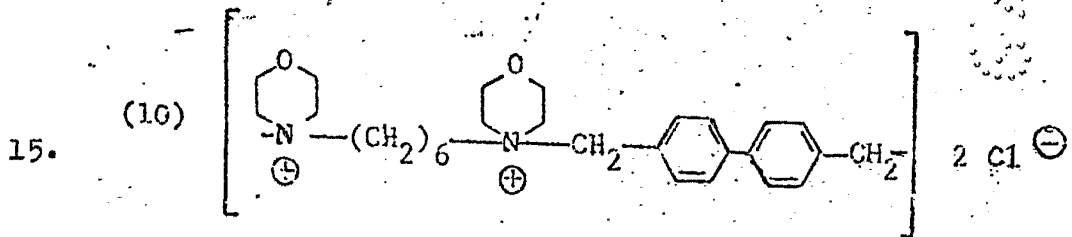
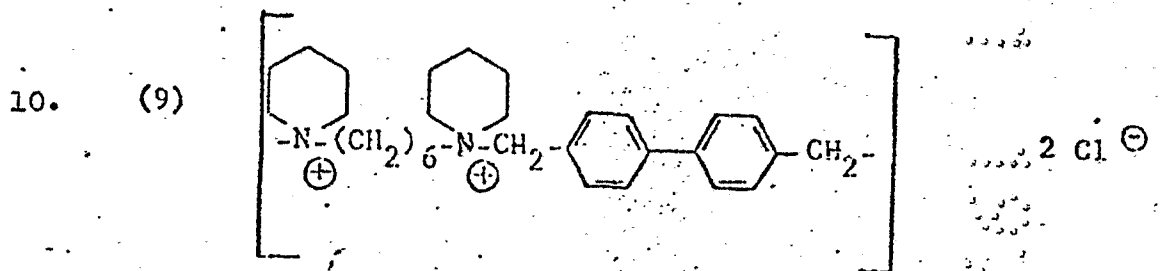


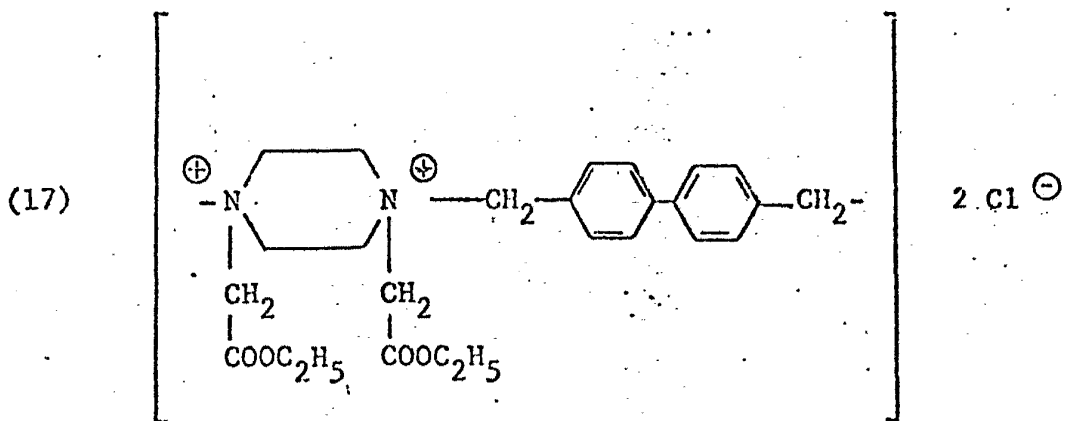
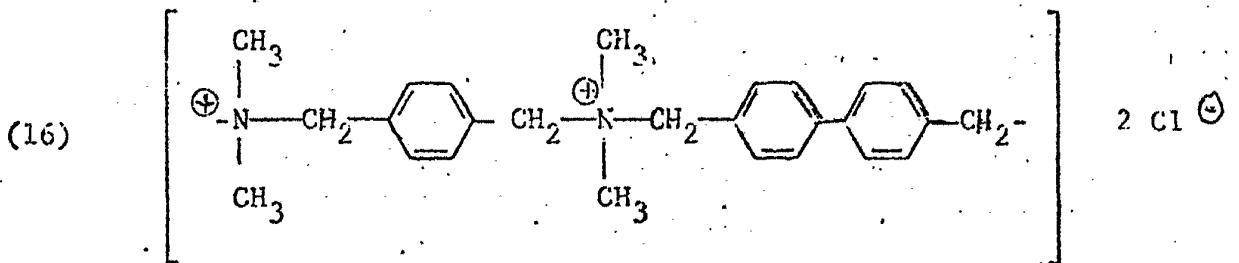
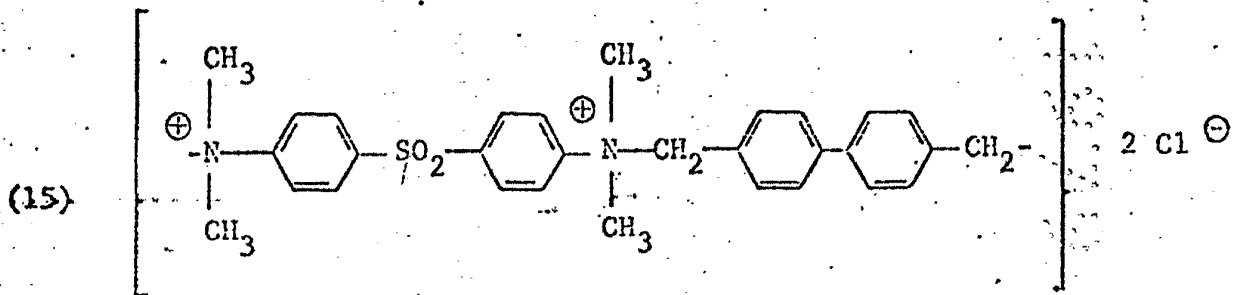
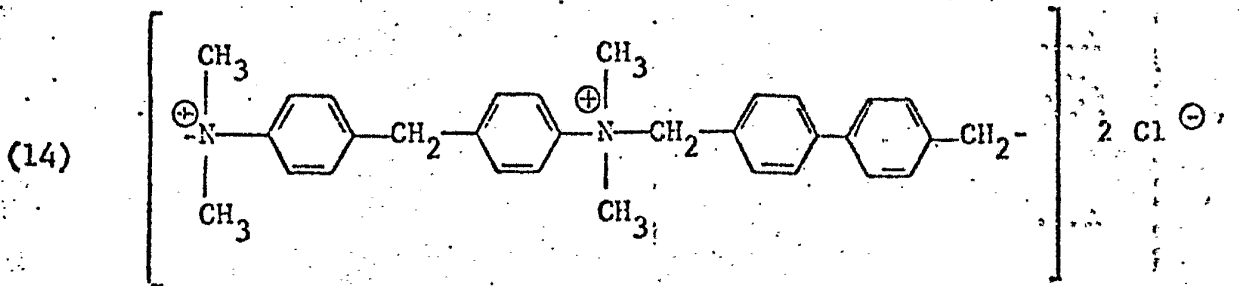
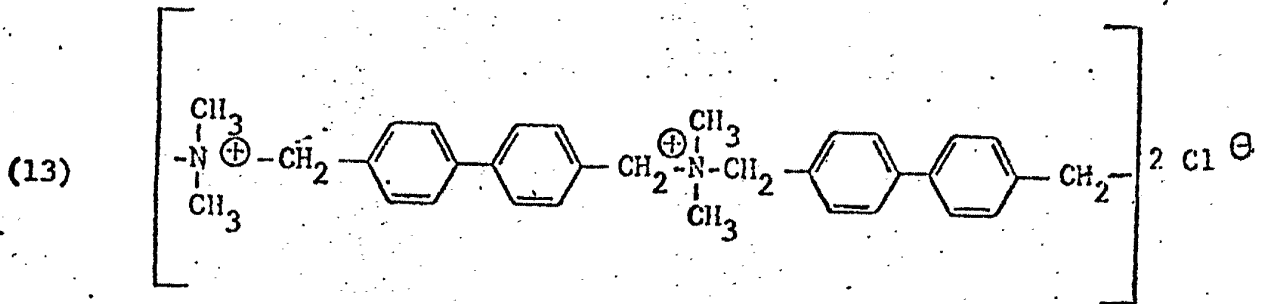
20. donde m₁ es 1 a 12, preferentemente 3 a 6, y X es halógeno,



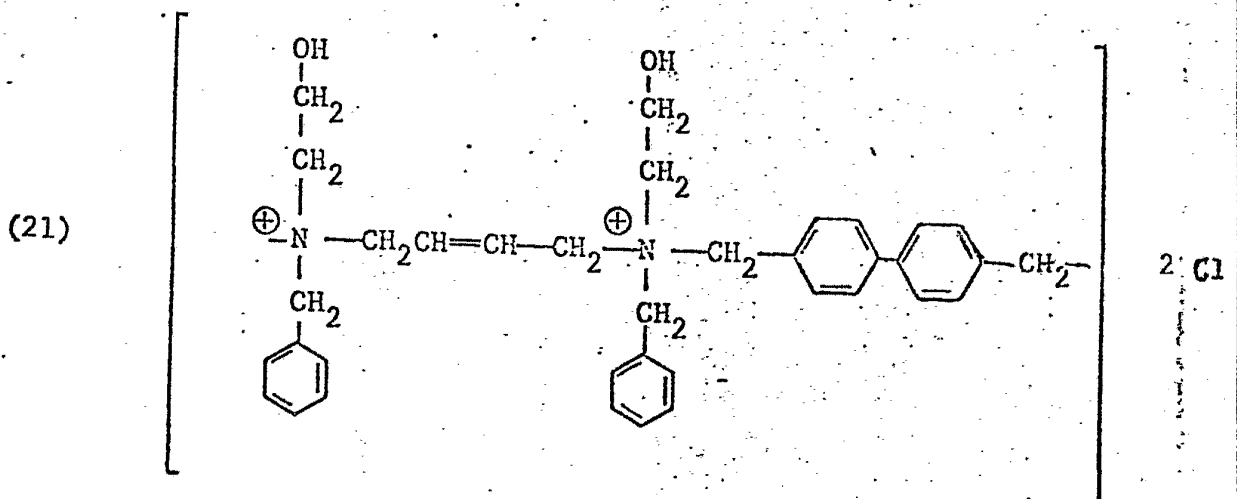
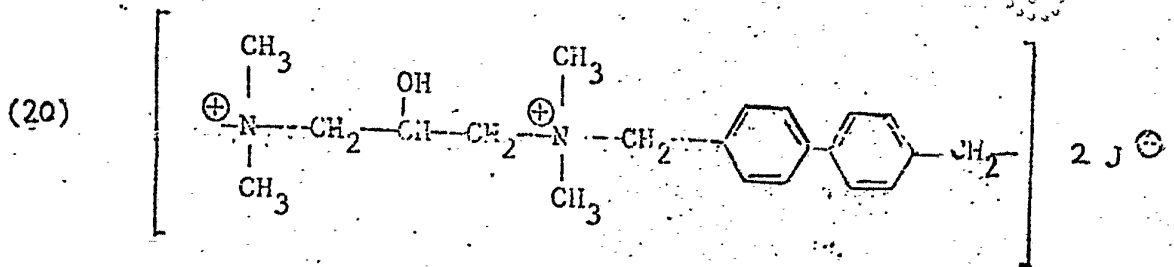
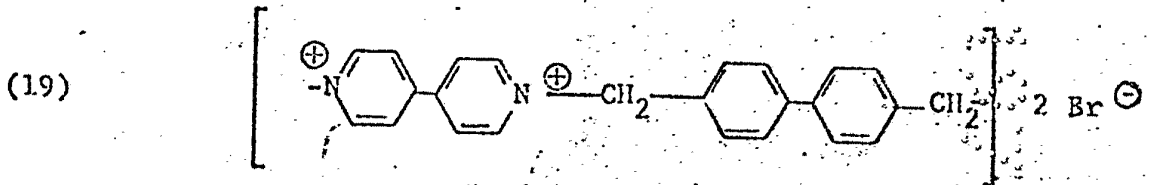
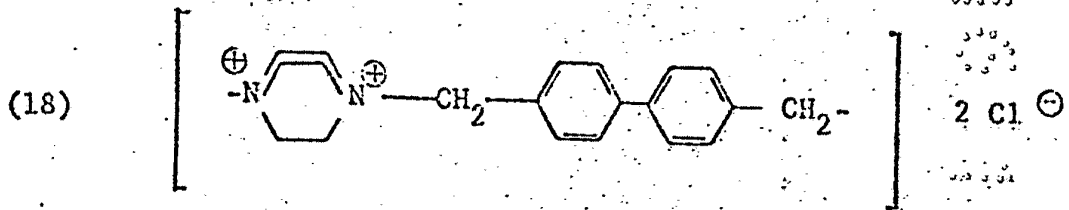


donde x es 1 por lo menos





El compuesto de la fórmula (17) se sintetiza preferentemente por reacción de piperacina con 4,4'-(bis-clorometil)-difenilo y cuaternización consecutiva con éster etílico de ácido cloroacético.



- Como aniones para las sales poliméricas de amonio cuaternario de este invento son aptos todos los aniones inorgánicos u orgánicos que no formen con los cationes complejos difíciles de disolver, pues las sales amónicas deben ser preferentemente hidrosolubles. En alcoholes, especialmente en etanol y en mezclas de alcohol y agua, son por lo general igualmente solubles. Cabe citar, por ejemplo, los aniones de los ácidos minerales o de ácidos orgánicos de peso molecular bajo. Son aptos, por ejemplo, los aniones de halógeno, como I^{\ominus} , Br^{\ominus} y en particular Cl^{\ominus} o de sulfato de metilo ($\text{CH}_3\text{SO}_4^{\ominus}$), sulfato de etilo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^{\ominus}$) y sulfonato de tolueno o nitrato y sulfato.

- Las sales poliméricas de amonio cuaternario conformes a este invento pueden presentar pesos moleculares de 400 o 500 a 50.000, preferentemente hasta 25.000, y en particular de 1500 aproximadamente a 20.000 aproximadamente.

- En el caso de las sales poliméricas de amonio cuaternario se trata de compuestos conocidos. Su síntesis es realizable por métodos conocidos, haciendo reaccionar, por ejemplo, diaminas con compuestos dihalogenados correspondientes en proporciones molares de 1:2 a 2:1 aproximadamente, de preferencia en cantidades equimolares (véase, por ejemplo, la exposición de patente alemana 2.657.582).

Normalmente, las sales amónicas aparecen en la síntesis como mezclas y no como compuestos puros.

Por tanto, los pesos moleculares que se han indicado pueden asumirse solamente como pesos moleculares medios.

5. Las sales poliméricas de amonio cuaternario de la fórmula (1) tienen propiedades cosméticas interesantes si se las incorpora a productos cosméticos que se apliquen al cabello o a la piel, y el invento aquí expuesto atañe también a los artículos cosméticos que contengan las sales amónicas de la fórmula (1).
10. Estos artículos cosméticos contienen suplementariamente, por lo general, a lo menos un agente auxiliar corriente de los que se usan en los productos cosméticos.
15. Los artículos cosméticos conformes a este invento pueden contener las sales amónicas de la fórmula (1), ya sea como ingrediente activo principal, ya sea como aditivo.
20. Estos artículos cosméticos pueden hallarse en forma de soluciones acuosas, alcohólicas o acuosos-alcohólicas, en cuyo caso se utilizan alcoholes inferiores, como el etanol o el isopropanol; o en forma de emulsiones, de cremas, de geles y aún de polvos o en forma de tabletas o pastillas, y asimismo de aerosoles, los cuales contienen suplementariamente un propulsor.
25. Los artículos cosméticos conformes a este invento pueden contener además otros aditivos usuales en Cosmética; por ejemplo, odorantes o perfumes, colo-

- rantes, disolventes, desenturbiadores y perladores, por ejemplo ésteres de ácidos grasos con polioles, sales de magnesio y de zinc de ácidos grasos o dispersiones a base de polímeros mixtos; espesantes y
5. asimismo extractos vegetales, derivados de la albúmina, como la gelatina, hidrolizados de colágeno, polipéptidos de base natural o sintética, lecitina, lanolina y derivados de la lanolina, grasas, aceites, alcoholes grasos, siliconas, agentes desodorantes, sustancias
10. de acción antimicrobiana y secuestrantes.

Los artículos cosméticos conformes a este invento pueden hallarse tanto en forma de productos listos para el uso como de concentrados que han de diluirse antes del uso.

15. Por lo general, la concentración de las sales poliméricas de amonio cuaternario de la fórmula (1) en los artículos cosméticos conformes a este invento es de 0,01 a 10 % en peso, preferentemente de 0,5 a 5 % en peso y en particular de 0,5 a 1,5 % en
20. peso.

- Para el empleo según este invento de las sales poliméricas de amonio cuaternario de la fórmula (1) entran en cuenta especialmente agentes y preparados cosméticos para el cabello, de preferencia champúes.
25. Ejemplos de otros artículos cosméticos para el cabello pueden ser además las lociones capilares, los regeneradores del cabello, los tintes para el cabello, las lacas para el peinado, los productos de pretratamiento, las aguas para el cabello, las lociones para la ondula-

ción del cabello, los sprays para el cabello, las cremas para el peinado, los geles para el peinado, los aceites para el cabello, las pomadas para el cabello o las brillantinas para el cabello.

5. Si los artículos cosméticos se hallan en forma de champúes, contienen por lo menos una materia prima detergente (tensioactivo), para la que pueden tomarse en cuenta compuestos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. Se prefieren los compuestos catiónicos o no iónicos.

10. Como ejemplos de tensioactivos aniónicos cabe citar: los carboxilatos de alquilo y de alqueno, los carboxilatos de éter alquílico, los sulfatos de alcohol graso, los sulfatos de éter de alcohol graso, 15. los sulfatos y sulfonatos de alquilolamida, los sulfatos de éter poliglicólico de alquilolamida de ácido graso, los sulfonatos de éter alquilfenolglicólico, los semiésteres y diésteres de ácido sulfosuccínico o los fosfatos de éter de alcohol graso, en los que 20. los radicales alquílicos contienen normalmente de 8 a 24 átomos de carbono.

- Estos compuestos y sus mezclas se utilizan en forma de sus sales solubles en agua o dispersables en agua, por ejemplo en forma de las sales sódicas, 25. potásicas, magnésicas, amónicas, mono-, di- y tri-etanolamónicas y asimismo sales análogas de alquilolamonio.

Tensioactivos catiónicos apropiados son por ejemplo las sales amónicas cuaternarias, como el cloruro o el bromuro de di-alkuil-dimetil-amonio, el cloruro o el bromuro de alquil-dimetil-etilamonio, el cloruro o el bromuro de alquil-trimetil-amonio, el cloruro o el bromuro de alquil-dimetil-bencil-amonio, el cloruro o el bromuro de N-alkuil-piridinio, las sales de la N,N-dietilaminoetil-estearilamida y la -oleilamida con ácido clorhídrico, ácido acético y ácido fosfórico y el cloruro, bromuro o monoalkuil-sulfato de N-acilamidoetil-N,N-dietil-N-bencil-amonio, donde "acilo" representa preferentemente los radicales del ácido esteárico o del ácido oleico.

Como tensioactivos no ionógenos que pueden utilizarse como sustancia de actividad detergente entran en cuenta, por ejemplo: los etoxilatos de alcohol graso, los alquilfenoipoli-etilenglicoles, los alquilaminopoli-etilenglicoles, los etoxilatos de ácido graso, los etoxilatos de polipropilenglicol, los amidopoli-etilenglicoles de ácido graso, los ésteres de la sacarosa o los ésteres de la sorbita.

Ejemplos de tensioactivos anfóteros son, por ejemplo, las betaínas, como la N-acilamidoalkuil-N,N-dimetil-acetobetaína, de preferencia la N-acilamidopropil-N,N-dimetil-acetobetaína o la alquil-dimetil-sulfopropilbetaína (alkulo con 12 a 18 átomos de carbono); los anfotensioactivos a base de imidazolina, de

preferencia la sal sódica del 1-(β -carboxi-metiloxi-etil)-1-(carboximetil)-2-lauril-imidazolinio; y los aminoóxidos, por ejemplo los óxidos de alquildimetil-amina (alquilo con 12 a 18 átomos de carbono).

5. Los artículos cosméticos para el cabello en forma de champúes pueden contener suplementariamente, por ejemplo, colorantes, conservadores, espesantes, estabilizadores de la espuma, plastificantes o una resina cosmética.

10. El cabello humano que se lava con un champú que contenga las sales poliméricas de amonio cuaternario de la fórmula (1) y a continuación se enjuaga es de una parte muy bien peina en estado húmedo y de otra parte puede ser enrollado directamente

15. — o sea sin empleo de un marcador — sobre torcidos, para formar ondas, y luego ser secado al aire o con un soplador. Después de retirar los torcidos el cabello se peina muy bien, tiene cuerpo y muestra brillo natural, así como muy buena firmeza, especialmente también en clima húmedo.

20. El procedimiento de tratamiento cosmético se caracteriza por aplicarse al cabello el artículo indicado (champúes) a temperaturas soportables fisiológicamente (20 a 45° C, preferentemente hasta 40° C), dejarlo actuar sobre el cabello de 1/2 a 5 minutos, quitarlo a continuación por lavado a las temperaturas indicadas (20 a 45° C), enrollar el cabello para la formación de rizos y secarlo a temperaturas de unos

25.

20 a 60° C. La cantidad de champú es normalmente dos veces 5 a 10 cc por cabeza.

5. Los champús manifiestan pues efecto doble, por cuanto de una parte sirven para la limpieza del cabello y de otra parte imparten a éste propiedades que permiten un marcado más fácil sin tener que emplear productos marcadores especiales (champú marcador).

10. Las lociones onduladoras acuosas como cosméticos para el cabello son aptas especialmente para cabellos que se han vuelto sensibles y contienen a lo menos una sal polimérica de amonio cuaternario de la fórmula (1), normalmente en solución acuosa, alcohólico-acuosa o alcohólica.

15. Pueden contener además una o varias resinas cosméticas, en particular homopolímeros o vinilcopolímeros, como por ejemplo polivinilpirrolidona, los polimerizados mixtos de polivinilpirrolidona y acetato de vinilo, los polimerizados mixtos de ácido crotónico y acetato de vinilo o éteres de celulosa
20. que presentan átomos de nitrógeno cuaternarios, tales como los que se conocen, por ejemplo, por la patente norteamericana 3.472.840.

25. El pH de estas lociones onduladoras acuosas se halla generalmente entre 4,5 y 7,5. Eventualmente puede modificarse el pH, por ejemplo mediante adición de una alcanolamina, como la monoetanolamina o la trietanolamina.

Los artículos para teñir el cabello contienen, junto a las sales poliméricas de amonio cuaternario de la fórmula (1), normalmente un vehículo todavía. El vehículo se elige preferentemente tal que se obtenga una crema o un gel.

5.

Para una tintura de oxidación el tinte puede hallarse en dos porciones, de las que la segunda es peróxido de hidrógeno. Ambas porciones se mezclan antes de la aplicación.

10.

Las lacas para el cabello, como artículos cosméticos para el cabello, se hallan normalmente en solución alcohólica o acuosoalcohólica de una resina cosmética utilizable, como laca y de una, a lo menos, sal polimérica de amonio cuaternario de la fórmula

15.

(1). Corrientemente se aplican de una bomba aerosólica por medio de un propulsor.

20.

Los artículos cosméticos para el cabello destinados al tratamiento previo, que se hallan en forma de soluciones acuosas o acuosoalcohólicas, eventualmente en frascos aerosólicos o como crema o gel, pueden usarse antes de la champunación, y especialmente antes de la champunación con un champú aniónico y/o no iónico, antes de una tintura por oxidación a la que sigue una champunación aniónica y/o no iónica o

25.

también aplicarse antes de un tratamiento de permanente.

En estos artículos de tratamiento previo la sal polimérica de amonio cuaternario de la fórmula

(1) es el ingrediente activo y su concentración oscila por lo general entre 0,1 y 10 y particularmente entre 0,2 y 5 % en peso. El pH de estos artículos varía generalmente entre más o menos 3 y 9.

5. Los artículos cosméticos para la piel se hallan por ejemplo en forma de cremas, geles, emulsiones o soluciones acuosas, alcohólicas o acuosoalcohólicas. Los otros aditivos contenidos en estos artículos cosméticos son, por ejemplo, perfumes, colorantes, conservadores, secuestrantes, emulgentes y espesantes.

10. Estos artículos para la piel constituyen en particular cremas o lociones para el cuidado de las manos o el rostro, cremas antisolares, cremas matizadas, aceites espumantes o líquidos para baños, o también preparados desodorantes.

15. Estos artículos se fabrican por los métodos usuales.

20. Por ejemplo, para obtener una crema se puede emulsionar una fase líquida, que contenga el polímero y eventualmente otros aditivos, y una fase oleosa.

25. La fase oleosa puede estar compuesta por diversos productos, como por ejemplo aceite de parafina, aceite de vaselina, aceite de olivas, ésteres de ácido graso, como el monoestearato de glicerina, palmitatos de etilo o de isopropilo o miristatos de alquilo, como el miristato de propilo, de butilo o de cetilo. Se

pueden añadir además alcoholes grasos, como el alcohol cetílico, o ceras, como por ejemplo la cera de abejas.

5. Los polímeros conformes a este invento pueden hallarse en los artículos cosméticos para la piel ya sea como aditivo o bien como ingrediente activo principal en las cremas o lociones para el cuidado de las manos o el rostro, ya sea como aditivo en las cremas antisolares, las cremas matizadas, la leche para desmaquillaje o los líquidos espumantes para baños.

10.

En los ejemplos que siguen, las partes y los porcentajes se refieren al peso, mientras no se haga constar otra cosa.

Formulación 1

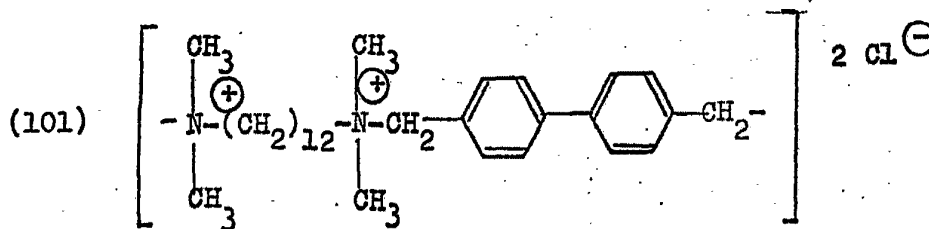
15.

a) Se calientan a temperatura de reflujo por 24 horas en 440 cc de metanol, 109 g (0,435 moles) de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y 111 g (0,435 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-1,12-diaminododecano.

20.

A continuación se excluye por destilación el disolvente y se seca el residuo a 40° C. El producto de la reacción es soluble con limpidez en agua. Rendimiento: 220 g (100 % de la teoría) de un producto de reacción con unidades periódicas de la fórmula

25.



Viscosidad: $\eta = 0,54$ (25° C, metanol, {dl/g}).

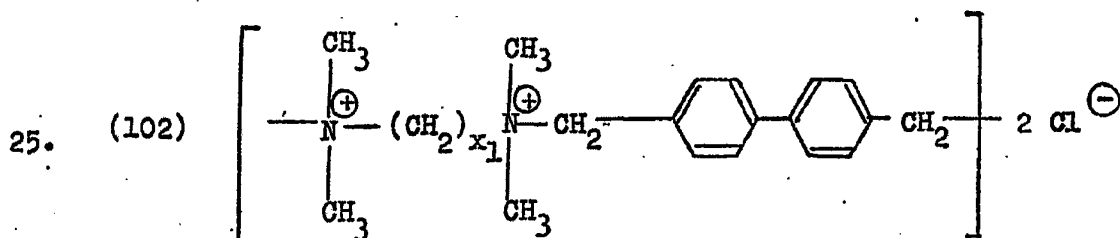
Peso molecular medio: 7900.

5. La viscosidad en este ejemplo y los siguientes es la viscosidad inherente. Los valores de medición se refieren a las soluciones de 0,5 % (g/v) en metanol. Los pesos moleculares medios se han determinado a partir de estas viscosidades.

10. b) En una segunda preparación con los mismos componentes reactivos se obtiene un producto de reacción con viscosidad $\eta = 0,52$ (25° C, metanol, {dl/g}) y un peso molecular medio de 7600.

15. c) En una tercera preparación con los mismos reactivos (relación molar de diamina a dihaluro, 2:1) se obtiene un producto de reacción con viscosidad $\eta = 0,10$ (25° C, metanol, {dl/g}) y un peso molecular medio de 1500.

20. Por reacción análoga del 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo con etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano y 1,10-diaminodecano N,N,N',N'-tetrametil-substituidos se obtienen con rendimiento igualmente cuantitativo productos de reacción con unidades periódicas de la fórmula general



En la Tabla I que sigue se exponen los índices para x_1 , la viscosidad y el peso molecular medio.

Tabla I

5.

Ejemplo	x_1	η 25° C, metanol (dl/g)	Peso molecular medio
1 d	2	0,09	1300
1 e	3	0,40	5900
10. 1 f	4	1,26	19000
1 g	6	1,35	19800
1 h	8	0,44	6500
1 i	10	0,46	6600

15.

Formulación 2

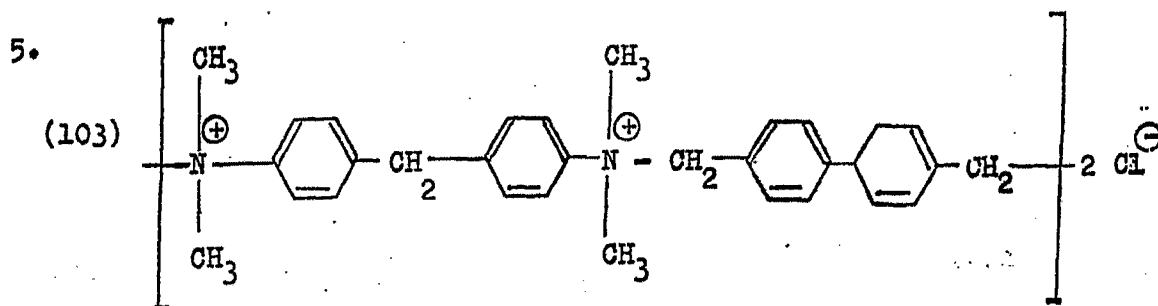
Se calientan a temperatura de reflujo durante 24 horas 12,7 g (0,05 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano y 11,5 g (0,045 moles) de 4,4-bis-(clorometil)-difenilo en 100 cc de metanol.

20.

A continuación se excluye por destilación el disolvente, se toma el residuo en 150 cc de éter y se agita. Luego se filtra y se seca en vacío, a 40° C. Se obtiene un polvo que es soluble con limpidez en agua.

25.

Rendimiento: 23,7 g (98 % de la teoría) de un producto de reacción con unidades periódicas de la fórmula

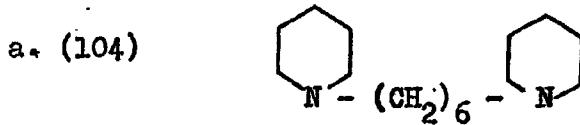


10. Viscosidad η : 0,13 (25° C, metanol {dl/g})
 Peso molecular medio: 1900.

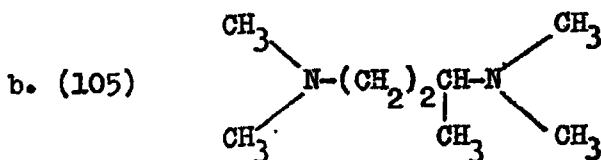
Formulación 3

Se procede como en la Formulación 1, haciendo reaccionar cantidades equimolares de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo con diaminas de las fórmulas siguientes:

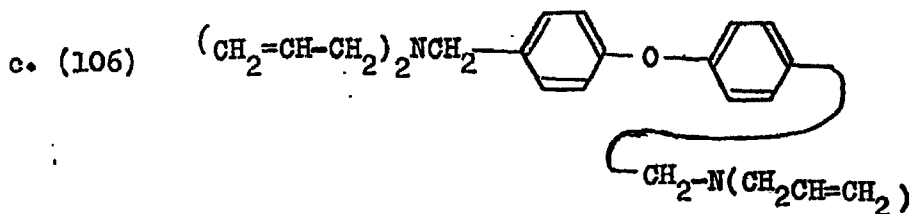
15.



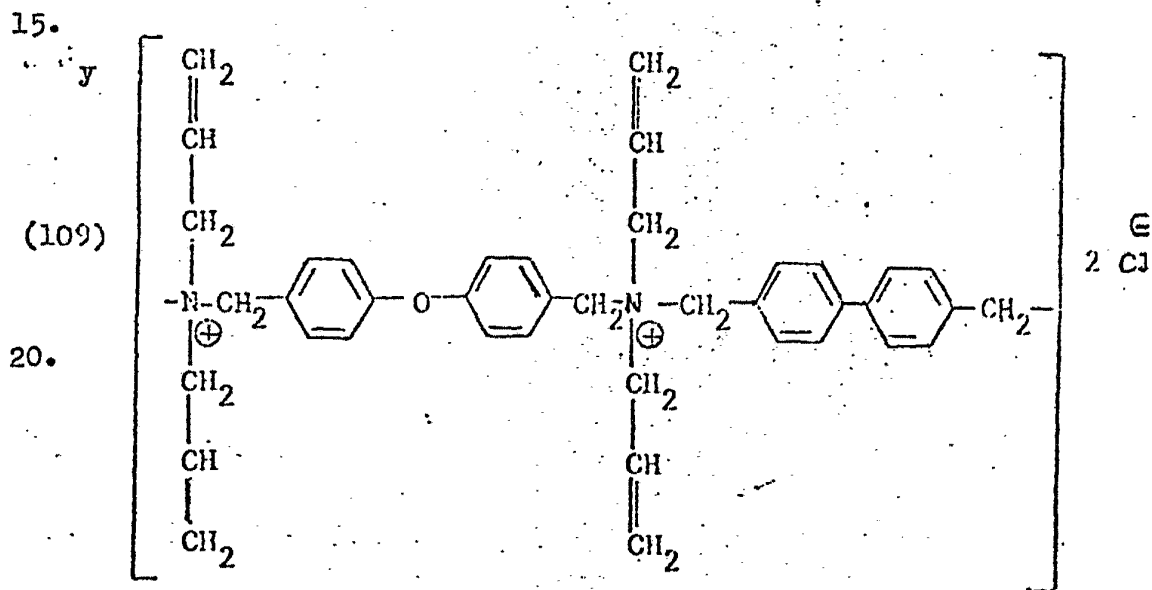
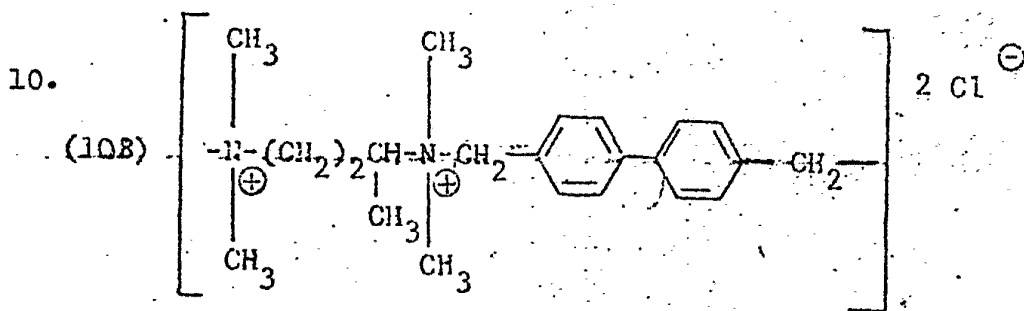
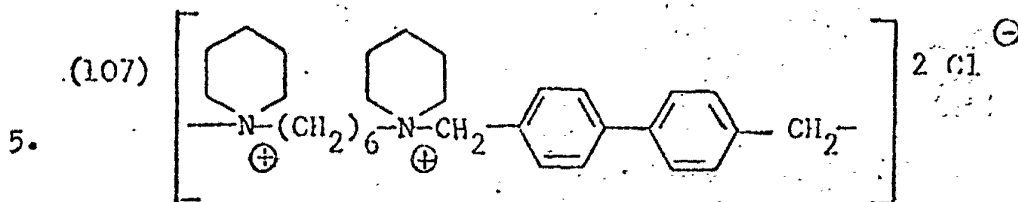
20.



25.



Se obtienen con rendimiento cuantitativo productos de reacción con unidades periódicas de las fórmulas

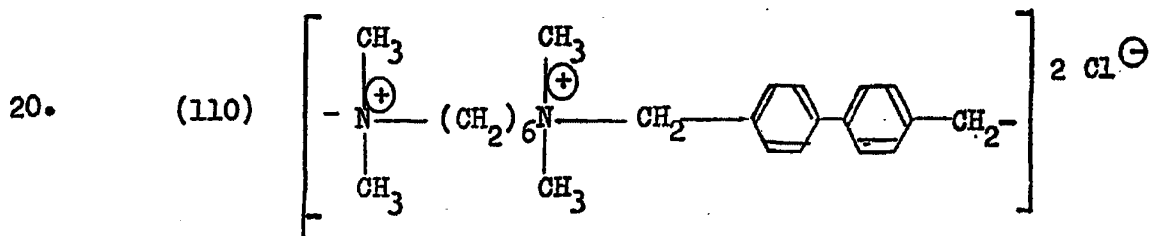


Viscosidades: a. $\eta = 0,23$
 25° C, metanol b. $\eta = 0,19$
 (dl/g) c. $\eta = 0,12$

Pesos moleculares medios: a. 3400
 5. b. 2800
 c. 1700

Formulación 4

a) Se calientan en reflujo, con agitación,
 10. 86,15 g (0,5 moles) de N,N,N',N'-tetrametildia-
 minohexano y 125,5 g (0,5 moles) de 4,4'-bis-
 -(clorometil)-difenilo en 300 cc de metanol. A
 la mezcla reaccional, que a medida que transcurre
 la reacción se va volviendo viscosa, se añaden
 15. otros 200 cc de metanol. Después de 24 horas de
 reflujo la reacción queda terminada y se excluye
 por destilación el disolvente. Se obtienen 212 g
 (100 % de la teoría) de un producto de reacción
 con unidades periódicas de la fórmula



El producto es soluble en agua con limpidez.

25. Viscosidad: $\eta = 1,54$ (25° C, metanol, {dl/g}).
 Peso molecular medio: 23.000.

b) Se disuelven en 80 cc de acetona 25,12 g (0,1 mol) de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y se calienta la solución a temperatura de reflujo (56° C). Con agitación, se le añaden durante un minuto 17,23 g (0,1 mol) de 1,6-bis-(dimetilamino)-hexano disueltos en 20 cc de acetona. Se inicia una reacción exotérmica y al mismo tiempo empieza a precipitarse un sedimento incoloro. Después de 4 horas a temperatura de reflujo la reacción queda terminada; se separa por filtración el precipitado y se seca. Se obtienen 42,3 g (100 % de la teoría) de un producto de reacción con las unidades periódicas de la fórmula (110).

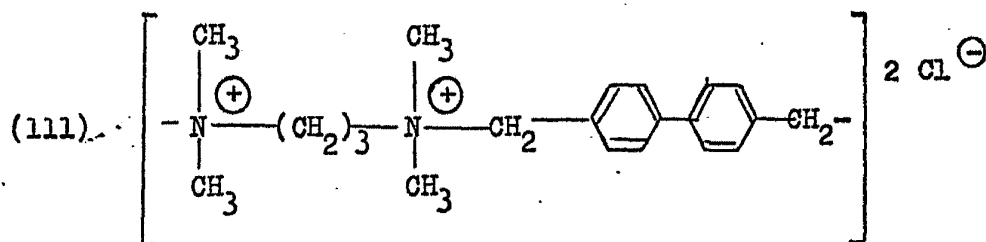
El producto es un polvo blanco, higroscópico, soluble en agua con limpidez.

Viscosidad: $\eta = 0,30$ (25° C, metanol, {dl/g})

Peso molecular medio: 4400.

Formulación 5

a) Con agitación, se calientan a 60° C durante 30 horas 12,56 g (0,05 moles) de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y 13 g (0,1 mol) de 1,3-bis-(dimetilamino)-propano. Se obtiene una mezcla reaccional espesa, que es suspendida en 50 cc de agua y clarificada por filtración. Se concentra el filtrado por evaporación hasta sequedad y se obtienen 16 g de un producto de reacción con unidades periódicas de la fórmula



5. Rendimiento: 62,2 % de la teoría.

Viscosidad: $\eta = 0,14$ (25° C, metanol, {dl/g})

De manera análoga — pero con empleo de un disolvente — se obtienen los productos de reacción de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y las diaminas que se reseñan en la Tabla II.

10.

Tabla II

	For- mula ción	Diamina	Condi- ciones de reacción	Rendi- miento (% de la teo- ría)	Visco- sidad η	Peso molecular medio
15.	b	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1 hora, acetona 56°C	100	0,26	3800
	c	"	4 horas, acetona 56°C	100	0,30	4400
	d	"	4 horas, acetona 56°C 1)	93,3	0,26	3800
20.	e	"	4 horas, acetona 20°C	98,2	0,31	4500
	f	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	24 horas, metanol 63°C	100	1,54	23000
	g	"	24 horas, metanol acetona v/v 1:1, 60°C	49,4	0,11	1600

25. 1) Adición de la diamina durante 1 $\frac{1}{2}$ horas.

Formulación 6

Se procede como en la Formulación 4 y se hacen reaccionar cantidades equimolares de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y de una de las diaminas reseñadas a continuación.

5.

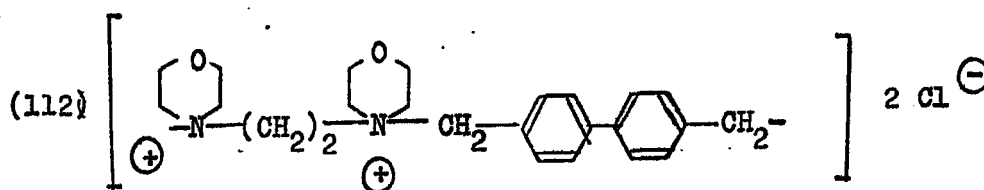
Tabla III

Formulación	Diamina	Condiciones de reacción	Rendimiento (% de la teoría)	Viscosidad	Peso molecular medio
10.		24 horas, metanol 60°C	25	0,06	900
15.	(b)	27 horas, metanol 6) 60°C	100	0,04	600
	(c)	27 horas, metanol 60°C	100	0,35	5100
20.	(d)	4 horas, acetona 56°C	71	0,05	700 ¹⁾
	(e)	4 horas, acetónitrilo, 65-70°C	100	-	1)2)3)
	(f) $(\text{CH}_3\text{CHCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_3)_2$ OH OH	56 horas metiletilcetona 80°C	7	0,08	1100 ⁴⁾⁵⁾
25.	(g)	24 horas metanol 60°C	100	0,51	7500

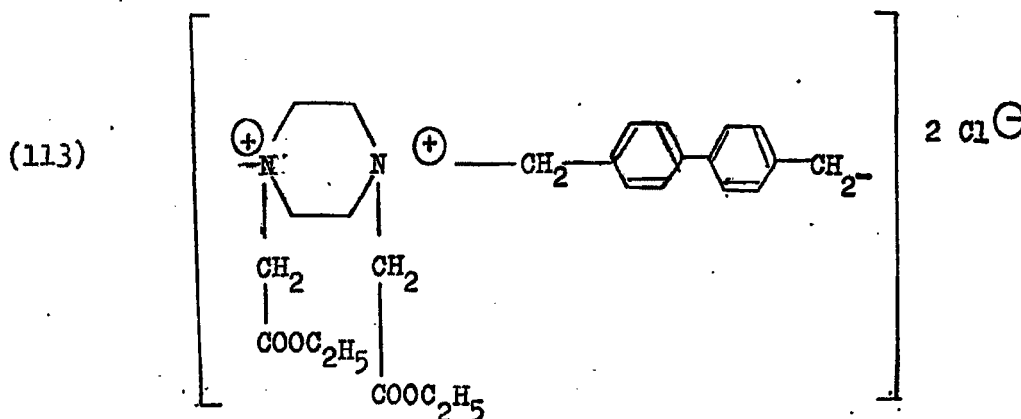
- 5.
- 1) Los productos de la reacción se precipitan durante ésta. Al final de ella se los separa por filtración y se los seca.
 - 2) Compuesto difícilmente soluble: la estructura química está determinada a base del análisis elemental, del espectro infrarrojo y del espectro de resonancia magnética.
 - 3) Se utilizó 4,4'-bis-(bromometil)-difenilo.
 - 4) El producto cuaternario se extrajo con agua de la mezcla reaccional.
 - 5) Se utilizó 4,4'-bis-(yodometil)-difenilo.
 - 6) El producto de la reacción se cuaterniza a continuación con éster etílico de ácido cloroacético.
- 10.

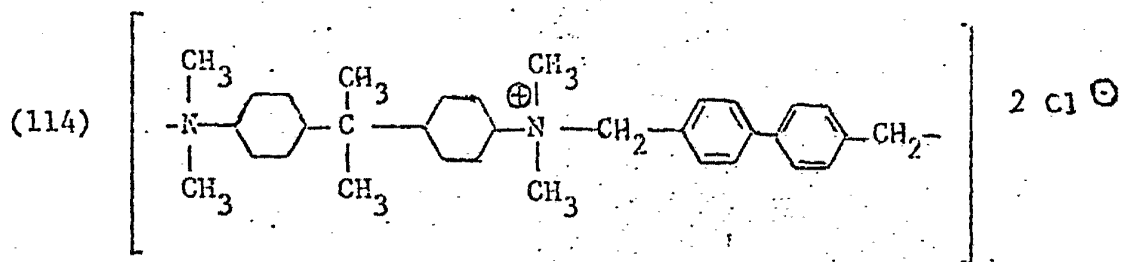
15.

Los productos de reacción de las Formulas 6a a 6g pueden representarse por las fórmulas estructurales siguientes (unidades periódicas):

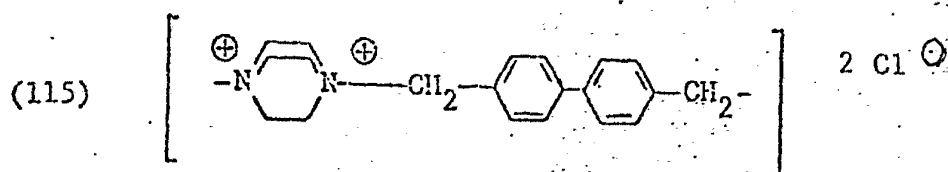


20.

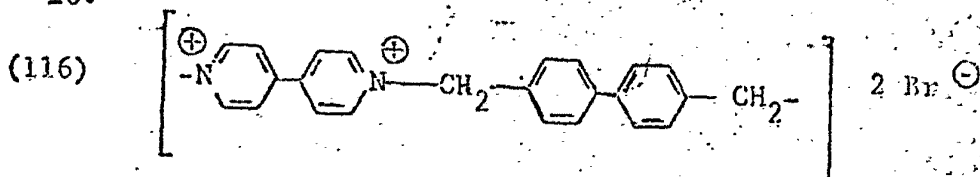




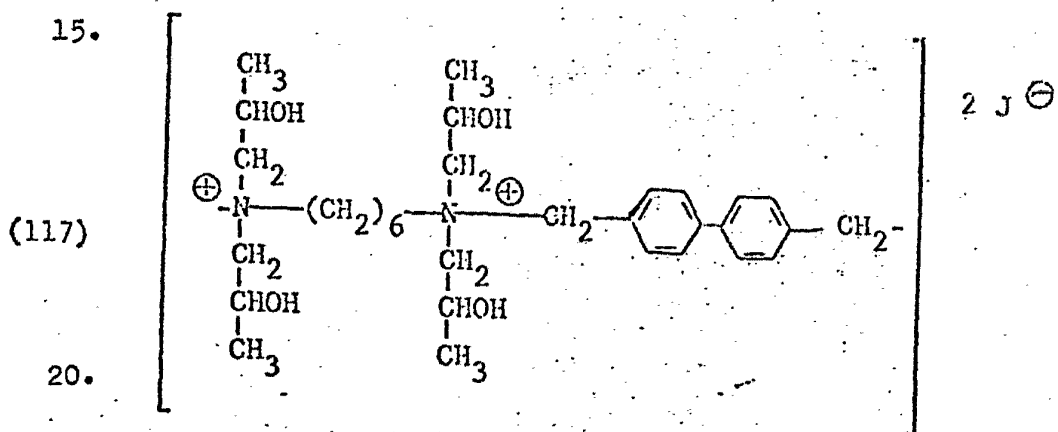
5.



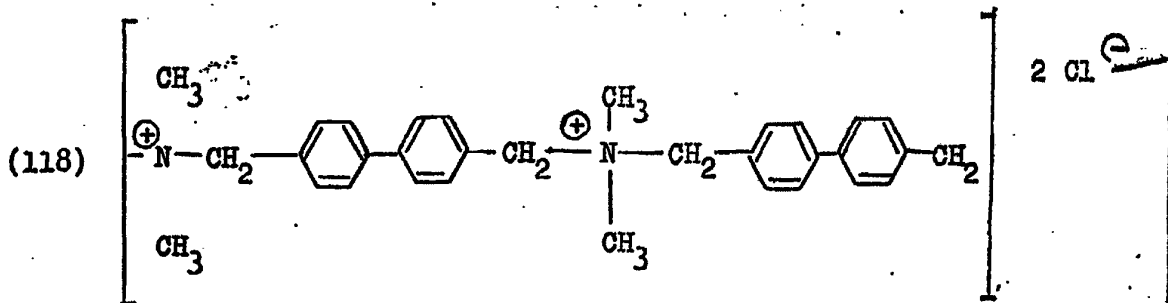
10.



15.



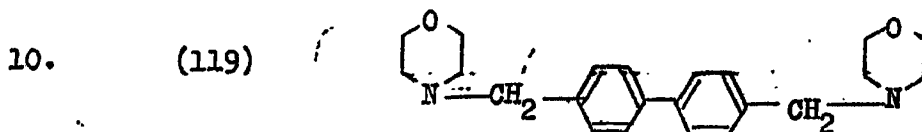
20.



5.

Formulación 7

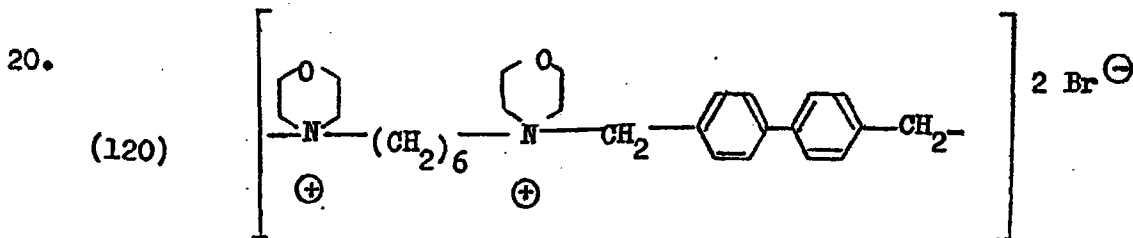
Se calientan en reflujo durante 24 horas en 300 cc de metanol 35,2 g (0,1 mol) de la diamina de la fórmula



15.

y 24,4 g (0,1 mol) de 1,6-dibromohexano. A continuación se excluye por destilación el disolvente y se recoge en éter el residuo, para excluir las porciones insolubles en agua.

Se obtiene un producto de reacción soluble en agua, con unidades periódicas de la fórmula



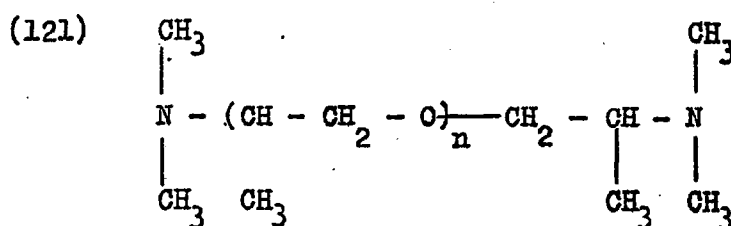
Rendimiento: 30 % de la teoría.

Viscosidad: $\eta = 0,06$ (20° C, metanol, {dl/g}).

Peso molecular medio: 900.

Formulación 8

5. Se hacen reaccionar en metanol, a temperatura de reflujo y durante 24 horas, cantidades equimolares de una diamina de la fórmula



10. y 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo. Después de excluir el disolvente, se obtienen productos de reacción con unidades periódicas de la fórmula

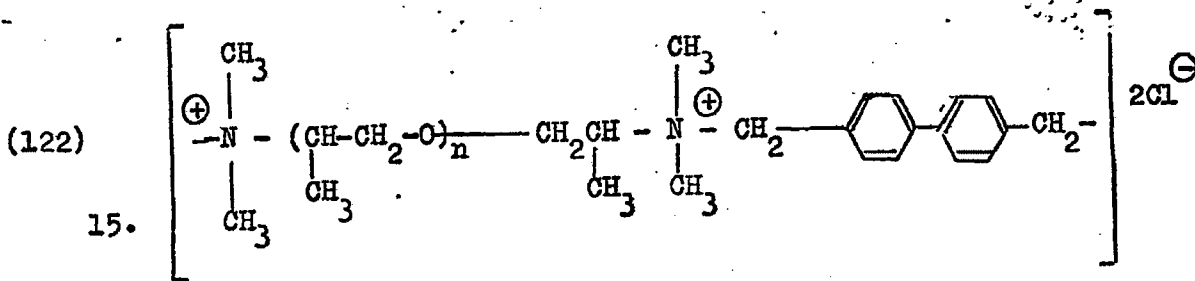


Tabla IV

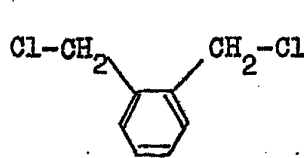

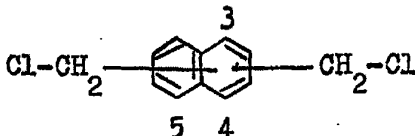
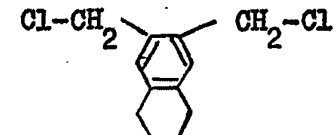
20.

Formulación	n	Rendimiento (% de la teoría)	Viscosidad η	Peso molecular medio
a	2,6	100	0,30	4400
b	5,6	100	0,21	3100
c	33,1	100	0,68	10000

Formulación 9

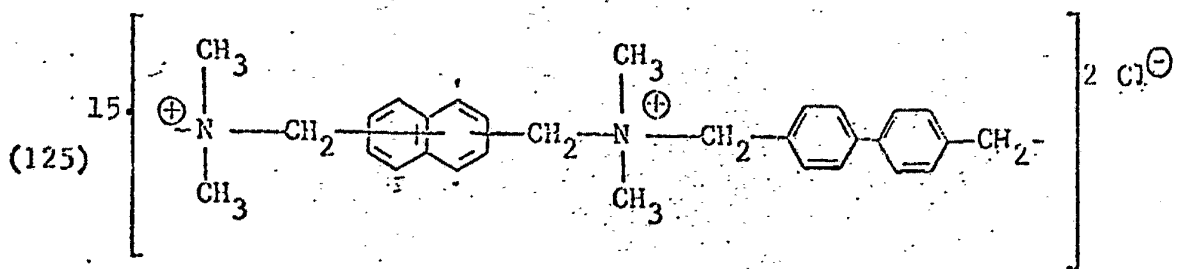
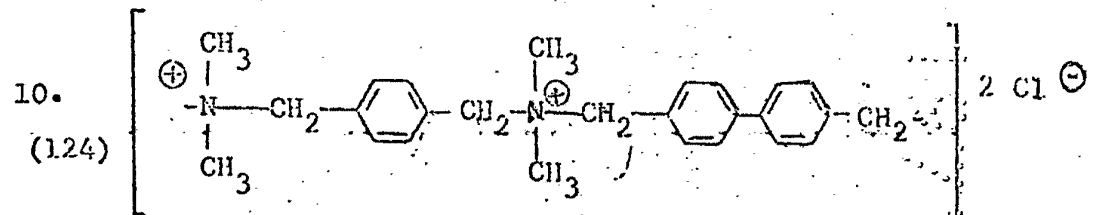
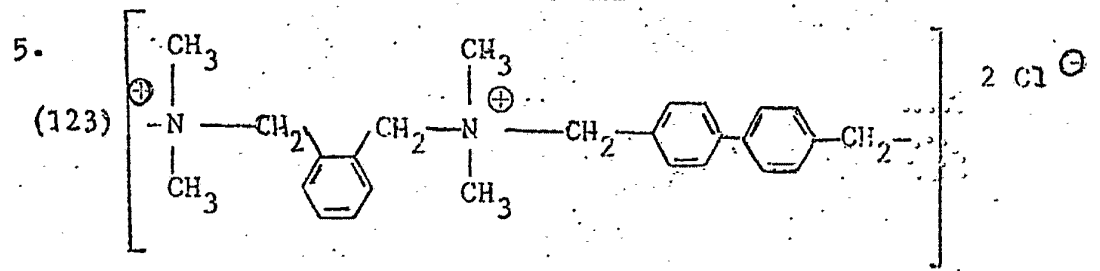
Se calientan a temperatura de reflujo durante 24 horas cantidades equimolares de los dicloruros mencionados en la Tabla V y de 4,4'-bis-(dimetilaminometil)-difenilo en acetona. En el curso de la reacción el producto de ésta se precipita. Al terminar la reacción, se enfría la mezcla reaccional, se separa por filtración el producto precipitado y se le seca.

Tabla V

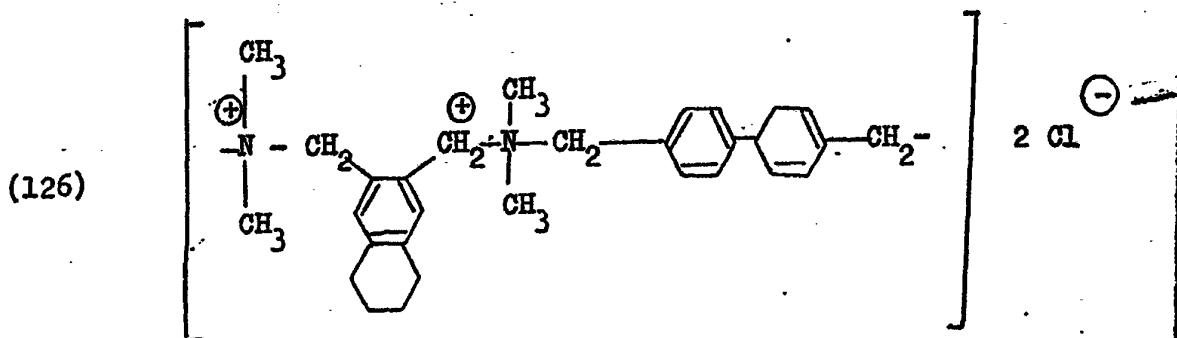
10.	For- mula ción	Dicloruro	Rendimien- to % de la teoría)	Viscosi- dad	Peso mo- lecular medio
15.	(a)		88,3	0,36	5300
	(b)		94,3	0,29	4300
20.	(c)	 (relación de los isómeros 1,4:1,5 = 40:60)	100	0,19	2800
25.	(d)		100	0,22	3200
	(e)	$\text{Cl} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\overset{\text{1)}}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$	70,5	0,07	1000

1) Condiciones de reacción: 24 horas en acetona a la temperatura del ambiente (20 a 25°C)

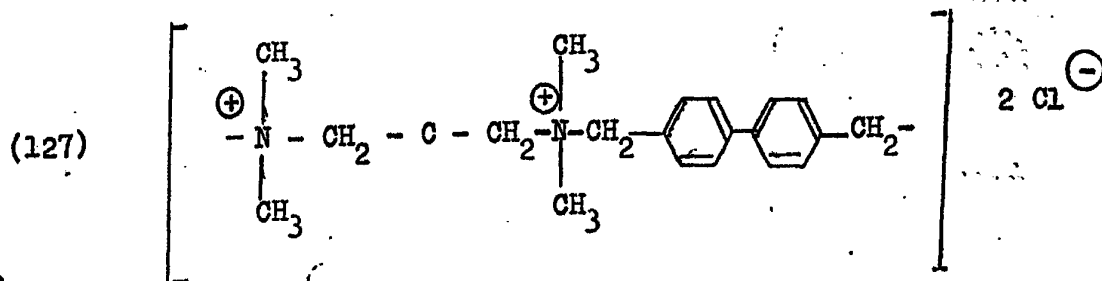
Los productos de reacción de las Formulas 9a a 9e pueden representarse por las fórmulas estructurales siguientes (unidades periódicas):



(isómeros 1,4:1,5 como 40:60)



5.

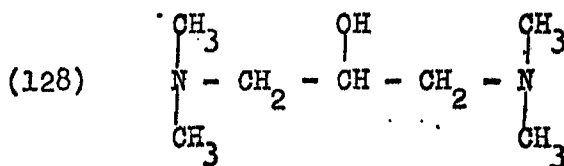


10.

Formulación 10

Se calientan en reflujo (56° C) durante 48 horas cantidades equimolares de la diamina de la fórmula

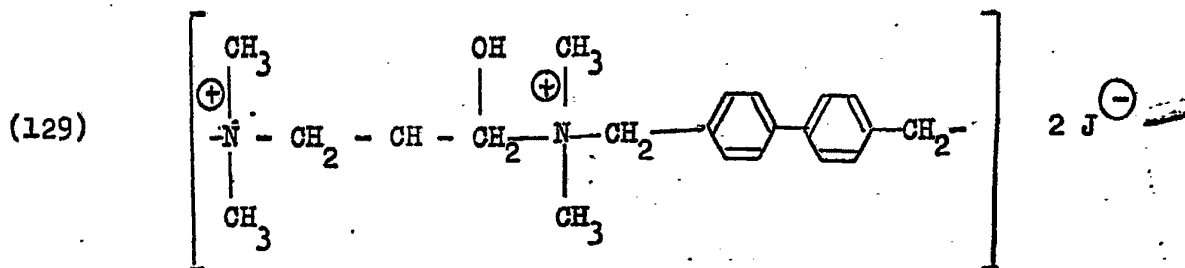
15.



20.

y de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo con 1,1 equivalentes de yoduro sódico en acetona. A continuación se filtra la solución reaccional. Separando por destilación el disolvente, se obtiene como residuo un producto de reacción incoloro con unidades periódicas de la fórmula

25.



5. Rendimiento: 72,7 % de la teoría.

El yoduro puede ser convertido en el cloruro correspondiente por reacción con cloruro argéntico recién precipitado (24 horas en metanol a 64° C, filtración consecutiva, exclusión del disolvente y secado del producto que queda).

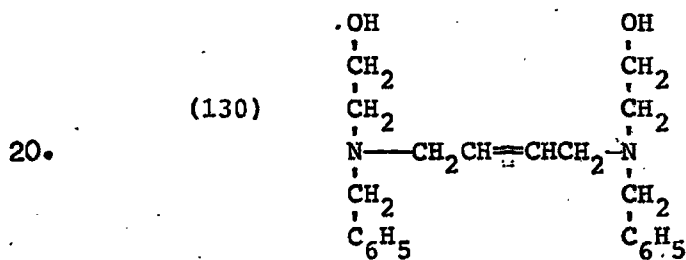
10.

Viscosidad: $\eta = 0,38$ (25° C, metanol, {dl/g}).

Peso molecular medio: 4100.

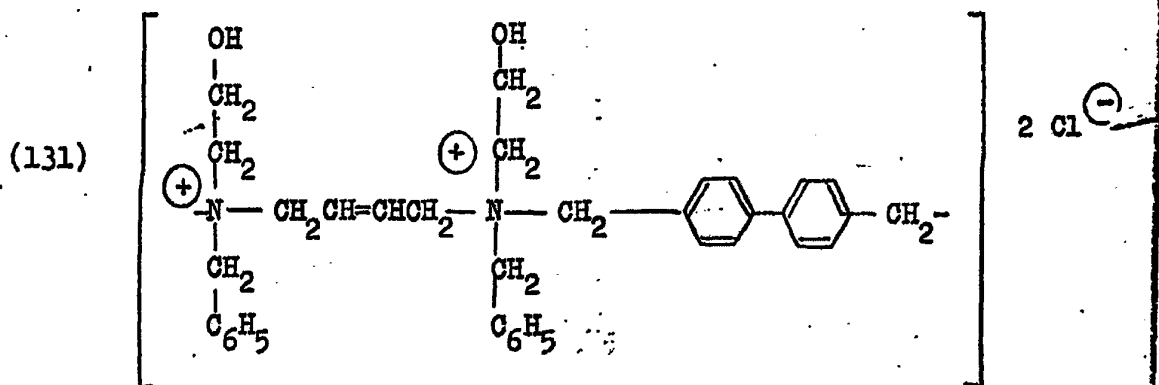
Formulación 11

15. Se calientan a temperatura de reflujo (56° C) durante 24 horas, en acetona, cantidades equimolares de la diamina de la fórmula



20.

25. y de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo. Una vez terminada la reacción, se excluye por destilación el disolvente y se extrae el residuo con agua caliente. De la solución acuosa, después de excluir el agua, se obtiene un producto de reacción incoloro con unidades periódicas de la fórmula



5.

Rendimiento: 47,7 % de la teoría.

Viscosidad: $\eta = 0,1$ (25° C, metanol, {dl/g}).

10.

Peso molecular medio: 1400.

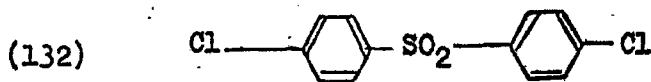
El espectro infrarrojo (KBr) muestra bandas de absorción en 3310, 3050, 2960, 2740, 2620, 1970, 1925, 1835, 1660, 1615, 1590, 1505, 1460, 1220, 1090, 1055, 1010, 960, 930, 815, 755, 705 y 665 cm^{-1} .

15.

Formulación 14

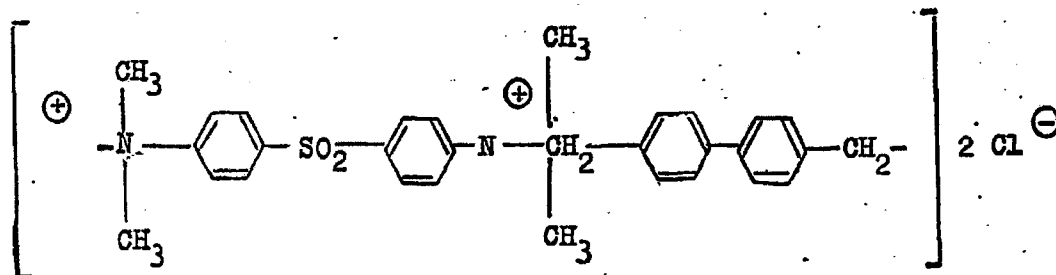
Se hacen reaccionar como en la Formulación 9 cantidades equimolares del compuesto diclorado de la fórmula

20.



y de 4,4'-bis-(dimetilaminometil)-difenilo. Se obtiene un producto de reacción con unidades periódicas de la fórmula

(133)



5.

Rendimiento: 23 % de la teoría.

10.

El producto no es suficientemente soluble en metanol, por lo que los índices de viscosidad no pudieron determinarse en este disolvente. El espectro infrarrojo (KBr) presenta bandas de absorción en 3470, 3280, 1615, 1565, 1465, 1375, 1240, 1120, 1075, 1040, 995, 970, 825, 735, 600, 575, 505, 475 y 420 cm^{-1} .

Formulación 13

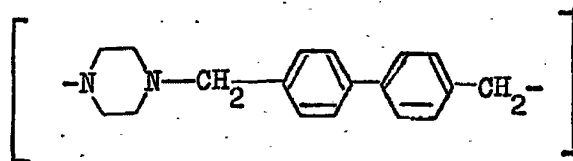
15.

Se toman en 200 cc de benceno 25,5 g (0,1 mol) de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y 8,88 g (0,1 mol) de piperacina junto con 11,7 g de carbonato sódico y se calienta a 60° C durante 20 horas, con agitación. Una vez terminada la reacción, se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente (20 a 25° C), se filtra, se lava el residuo con 400 cc de agua y luego se seca. Se obtienen 14,7 g (55,6 % de la teoría) de un compuesto con unidades periódicas de la fórmula

20.

25.

(134)

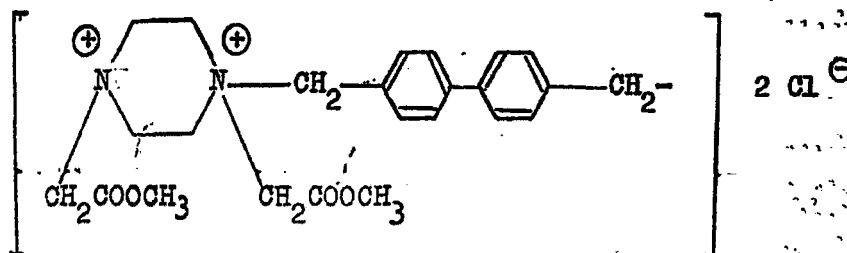


3,97 g (0,015 moles) de este producto de reacción se calientan a temperatura de 80 a 90° C con 13,04 g (0,12 moles) de éster metílico de ácido cloroacético, durante 15 horas y con agitación.

5. Una vez terminada la reacción, se enfría la mezcla y se extrae con 100 cc de agua el producto de la reacción. Tras la evaporación de la solución acuosa se obtienen 101 g (14 % de la teoría) de un producto de reacción con unidades periódicas de la fórmula.

10.

(135)



15.

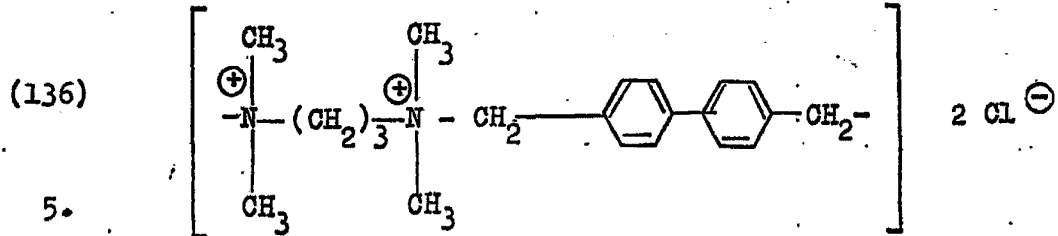
Viscosidad: $\eta = 0,17$ (25° C, metanol, {dl/g})

Peso molecular medio: 2500.

Formulación 14

20. Se calientan a 95° C en 200 cc de agua 50,23 g (0,2 moles) de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y 26,05 g (0,2 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-1,3-diaminopropano durante 24 horas. La mezcla reaccional que se obtiene una vez terminada la reacción y enfriado el producto hasta la temperatura del ambiente (20 a 25° C) puede ser diluida todavía con agua (por ejemplo, con
25. 100 cc) y utilizada así directamente para los diversos fines de aplicación.

El producto de reacción obtenido contiene unidades periódicas de la fórmula



Contenido de materia seca de la solución acuosa (después de dilución con 100 cc de agua):

Calculado: 21,6 % (g/g)

Hallado: 22,6 %

10.

Contenido de cloro (titulación):

Calculado (cuaternización completa): 4,0 %

Hallado: 3,9 %

Por exclusión del agua o precipitación con acetona puede obtenerse en substancia el producto de reacción de la fórmula (136).

15.

Rendimiento: 100 % de la teoría.

Viscosidad: $\eta = 0,42$ (25° C, metanol, {dl/g}).

Peso molecular medio: 6300.

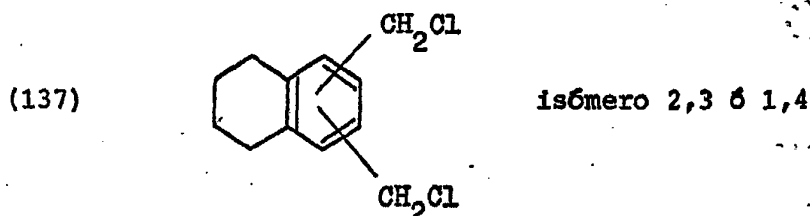
20.

En lugar de agua, como disolvente, pueden utilizarse también mezclas de agua con otros disolventes, en particular con los que son miscibles homogéneamente con el agua, como el isopropanol, y mejorarse así la homogeneidad de la mezcla reaccional.

Pueden obtenerse así productos análogos con peso molecular medio de 8800 a 15200.

Formulación 15

5. Se procede tal como se ha descrito en la Formulación 4 haciendo reaccionar cantidades equimolares del compuesto de la fórmula

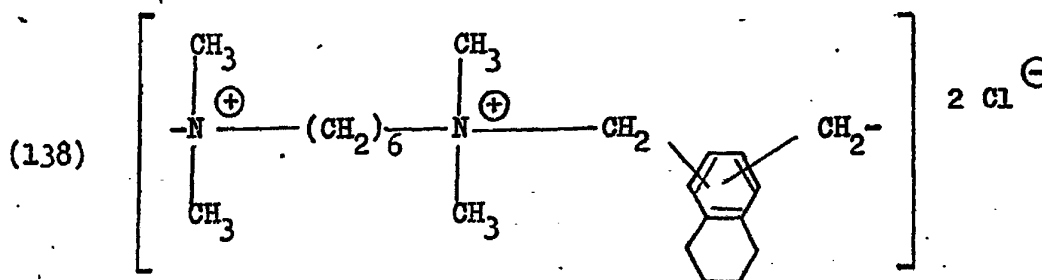


10.

con N,N,N',N'-tetrametildiaminohexano.

Se obtiene en rendimiento cuantitativo una sal polimérica de amonio cuaternario con unidades periódicas de la fórmula

15.



20.

Viscosidad: $\eta = 0,32$ (25° C, metanol, {dl/g}).

Peso molecular medio: 4700.

Ejemplo 1

a) Champú acondicionador

Composición:

5. 1,5 partes del producto de reacción según la
Formulación 1 g),
14,3 partes de 2-lauril-1-(carboximetilsodio)-1-
-(2-carboximetiloxietilsodio)-2-hi-
droxiimidazolina (al 70 %) y
2 partes de dietanolamida de ácido láurico,
10. completado hasta 100 partes con agua desionizada,
agente de conservación y perfume; pH de la composi-
ción: 6-8, ajustado con ácido cítrico.

15. Este champú para el cabello se aplica a
éste de manera conocida. Se desarrolla entonces una
espuma densa y estable. Los cabellos, que se enjuagan
bien con el agua después de la champunación, son pei-
nables con facilidad. Una vez secos se distinguen por
el cuerpo o plenitud, el tacto sedoso y el brillo na-
tural.

20. En lugar de 14,3 partes de la hidroximi-
dazolina mencionada pueden utilizarse también con re-
sultado igualmente bueno 10 partes de sarcosinato sódico
de laurilo. Las composiciones con 0,5 ó 1 parte del pro-
ducto de reacción según la Formulación 1 g) producen
25. efectos igualmente buenos.

b) Champú marcador

Se emplea un champú de la misma composición
que en a). Después del enjuague del cabello que se ha

lavado se enrolla éste, para formar rizos, directamente sobre torcidos o bigudíes y a continuación se seca al aire seco o por medio de un soplador. Después de retirar los torcidos, el cabello queda muy bien peinable, muestra cuerpo, tacto sedoso y brillo natural. El tocado manifiesta muy buena firmeza, especialmente también en clima húmedo.

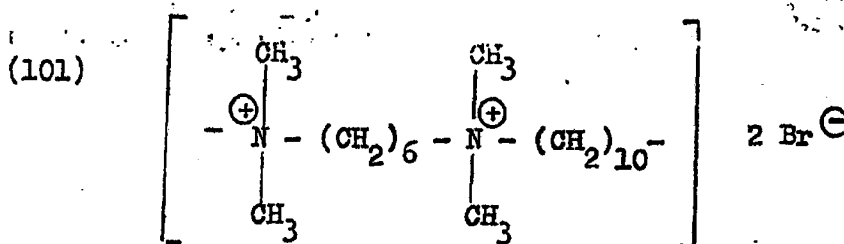
5.

Con este champú, llamado "champú marcador", es pues posible obtener sin aplicación adicional de ningún agente para marcado, directamente después de la limpieza del cabello y del marcado, cabellos fáciles de ajustar que permiten conseguir buenos tocados.

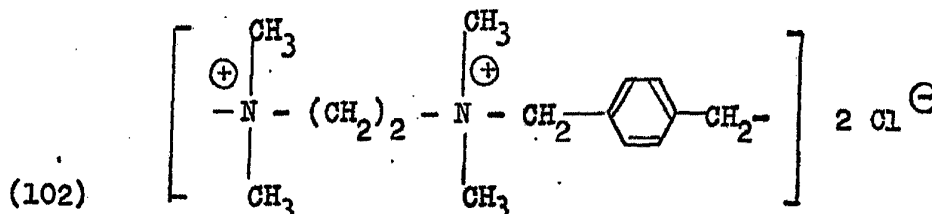
10.

c). Si se emplean champús marcadores conformes a b) pero que contengan 1 % de los productos de reacción con unidades periódicas de las fórmulas

15.



20.



25.

según la publicación de patente alemana 2.521.960 y además 20 % de etanol y 79 % de agua, los rizos obtienen

dos muestran sólo firmeza insuficiente (poco mantenimiento de las ondas), sobre todo en clima húmedo.

5.	Preparaciones con el producto de reacción	Mantenimiento de las ondas
	según la Formulación 1 g)	64 %
	de la fórmula (101)	22 %
	de la fórmula (102)	25 %

Ejemplo 2

10.

Marcador del cabello

Composición:

1 parte del producto de reacción según la Formulación 1 e) y

15 partes de alcohol etílico,

15.

completado hasta 100 partes con agua desionizada, agente conservador y perfume; pH de la composición: 5-7, ajustado con ácido láctico o con solución acuosa de hidróxido amónico.

20.

Los cabellos se tratan con esta solución a la temperatura del ambiente, se marcan y se secan. Las ondas obtenidas son extraordinariamente resistentes, especialmente en clima húmedo.

(Mantenimiento de las ondas, 74 %).

25.

La peinabilidad es buena, el tacto grato y el vuelo de los cabellos al peinarse queda notable-

mente disminuído. El cabello se mantiene elástico y voluminoso, la película no muestra ninguna descamación y es fácil de quitar por lavado.

5. Si se tratan los cabellos de la misma manera con composiciones que contengan los productos de reacción de las fórmulas (101) o (102) según la publicación de patente alemana 2.521.961, las ondas sólo muestran escasa firmeza (aflojamiento de las ondas), sobre todo en clima húmedo.

10.

Ejemplo 3

Acondicionador y enjuagador para antes y después

15. Antes o después de la champunación se aplica al cabello una solución de 1 parte del producto de reacción según la Formulación 1 e), completada con agua desionizada, agente conservador, perfume, matizador y ácido láctico o solución acuosa de hidróxido amónico (pH de la solución: 5-7) hasta 100 partes, y al cabo de 3 a 5 minutos de actuación se enjuaga. El cabello tratado de este modo resulta muy fácil de cuidar y es poco propenso
20. a las influencias perniciosas.

Ejemplo 4

Marcador del cabello

25. Se preparan soluciones de tratamiento a base de 1 parte de los productos de reacción según las Formulaciones 2, 6 e), 8 a) y 9 a), 20 partes de

etanol y 79 partes de agua destilada.

Las soluciones presentan los índices de pH siguientes:

5.	Dilución al 1 % del producto de reacción según la Formulación	pH
	(I) 6 c	3,45
	(II) 6 e	5,65
	(III) 8 a	9,85
	(IV) 9 a	8,20

10. Con estas soluciones se tratan mechones de cabello, se los marca y se los seca.

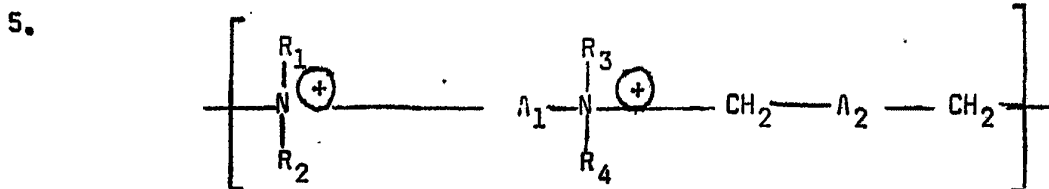
15. Todos los mechones así tratados muestran buena formación de ondas. El cabello es brillante y dúctil y presenta buen mantenimiento de las ondas. La penetrabilidad y la lavabilidad de los cabellos es asimismo buena.

Los índices de mantenimiento de las ondas son de 50, 43, 34 y 42 % para los mechones de cabello tratados con las soluciones I a IV.

NOTA

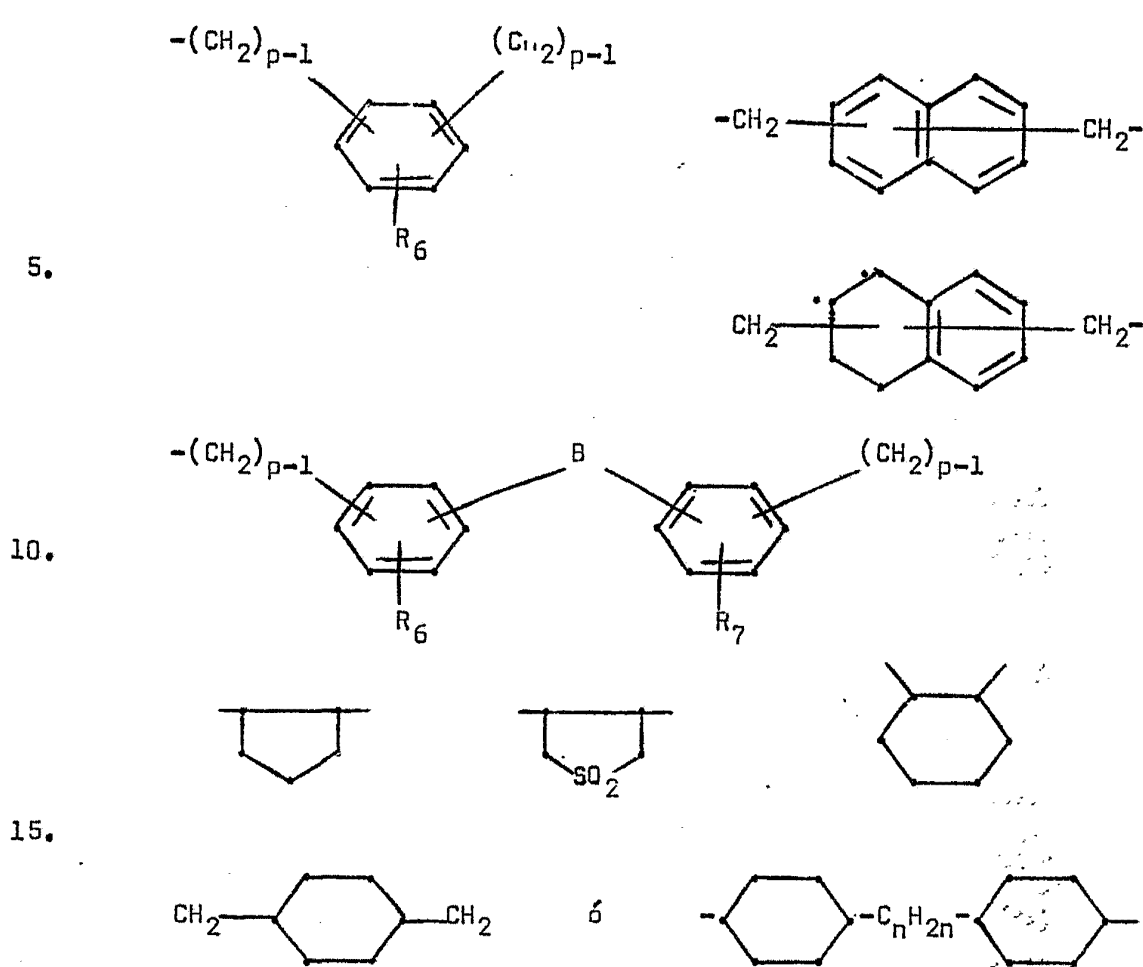
20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento para la preparación de sales poliméricas de amonio cuaternario especialmente activas para el tratamiento cosmético del cabello, cuyas unidades catiónicas recurrentes responden a la fórmula general

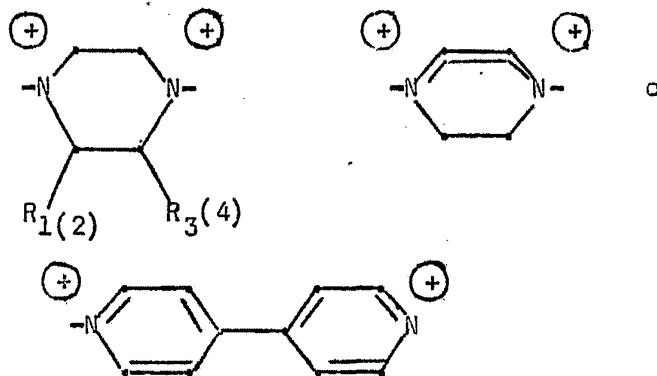


en la que

10. R_1, R_2, R_3 y R_4 son iguales o diferentes entre sí y significan alquilo, eventualmente sustituido, cicloalquilo o alquenilo con 20 átomos de carbono a lo sumo, arilo o aralquilo, o bien
15. (R_1 y R_2) y/o (R_3 y R_4) junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo heterocíclico con 3 a 6 eslabones cíclicos, eventualmente sustituido,
20. A_1 es $-(CH_2)_m-$ (donde m es un número por valor de 1 a 20), eventualmente interrumpido por una agrupación $-S-$, $-C(=O)-$ o $-CH=CH-$ a lo menos o sustituido con un hidroxilo, halógeno, nitrilo, alquilo, hidroxialquilo, alcoxilo, carboxilo o carboalcoxilo a lo menos o a lo menos un radical arílico o aralquílico, eventualmente sustituido; polioxialquileno; un radical
25. de las fórmulas



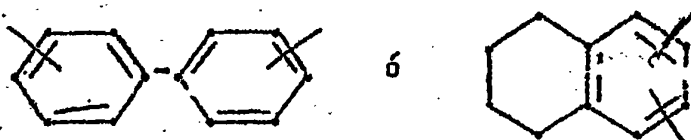
o junto con los átomos de nitrógeno y uno a lo menos de cada uno de los sustituyentes ligados a los átomos de nitrógeno, un radical de las fórmulas



R₆ y R₇ son hidrógeno, alquilo, hidroxilo o halogenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxilo, halógeno, carboxilo, carboalcoxilo o fenilo,

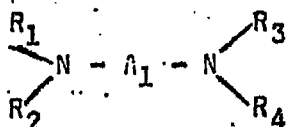
5. B es el enlace directo, -O-, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$, -S-, -SO₂- o alquileno, eventualmente sustituido, n es un número por valor de 1 a 6, p es un número por valor de 1 a 3 y

10. A₂ es un radical de la fórmula



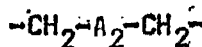
caracterizado porque comprende efectuar una reacción de acoplamiento, con polimerización simultánea, entre un compuesto diamínico N,N'-sustituido, de la fórmula

15.



y un compuesto dihalogenado que contiene la agrupación

20.



conduciéndose la reacción bajo reflujo, en un medio disolvente inerte.

25.

2. Procedimiento para la preparación de sales poliméricas de amonio cuaternario especialmente activas para el tratamiento cosmético del cabello.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 62 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 29 ABR. 1978

p.a.

JAIME ISERN

~~P. P.~~



Firmado: JESUS PICAZO