

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 817**

51 Int. Cl.:

**A61Q 5/02** (2006.01)

**A61Q 5/12** (2006.01)

**A61K 8/73** (2006.01)

**A61K 8/86** (2006.01)

**A61K 8/892** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2010 PCT/US2010/028803**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2010 WO10111576**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2010 E 10712229 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2410980**

54 Título: **Polímeros aminados y su uso en composiciones acuosas**

30 Prioridad:

**27.03.2009 US 163974 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**28.02.2018**

73 Titular/es:

**HERCULES INCORPORATED (100.0%)  
500 Hercules Road  
Wilmington, DE 19808, US**

72 Inventor/es:

**SAU, ARJUN C.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 656 817 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Polímeros aminados y su uso en composiciones acuosas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a procesos para la fabricación de polímeros funcionalizados con amino o aminados y su uso en composiciones acuosas. Más específicamente, la presente invención se refiere a composiciones para la higiene personal que contienen polímeros aminados y otro u otros agentes acondicionadores, tensioactivos y otros principios activos o inactivos.

**Antecedentes de la invención**

15 Para modificar las propiedades del cabello y la piel para mejorar su estado y condición, los consumidores emplean una amplia gama de productos para la higiene personal. Dichos productos comprenden diversos tensioactivos y aditivos químicos que reciben el nombre de forma colectiva de acondicionadores o agentes de acondicionamiento. Entre los ejemplos de productos para la higiene personal se incluyen productos para el cuidado del cabello, productos para el cuidado de la piel, desodorantes, antitranspirantes, lociones, cremas y otros.

20 En lo que se refiere a los productos para la higiene personal, existe una creciente demanda entre los consumidores de productos diseñados específicamente para sus hábitos peculiares para la higiene del cabello y la piel. Los consumidores desean contar con un producto que proporcione tanto la limpieza como el acondicionamiento de la piel y el cabello. Por esta razón, las composiciones para la higiene personal que tienen esta doble característica tienen cada vez más popularidad. Una de dichas composiciones para la higiene personal es el champú. El uso de los llamados champús "dos en uno" está muy extendido entre los consumidores para lavar y acondicionar el cabello.

30 Son muchos los factores que afectan al acondicionamiento del cabello. Entre dichos factores se incluyen las características superficiales y la morfología del cabello, el tipo de acondicionador y la cantidad de acondicionador depositada sobre el cabello durante el proceso de lavado. La cantidad de acondicionador(es) depositada sobre el cabello depende, entre otros, de la química de la superficie del cabello, la naturaleza química del (los) acondicionador(es), el tipo y la cantidad de agentes detergentes presentes en las composiciones de champú y el pH de las composiciones. No se comprende del todo el mecanismo de retención de los acondicionadores sobre el cabello. Sin embargo, se cree que los acondicionadores quedan retenidos en el cabello por una combinación de atracciones coulómbicas y fuerzas de van der Waals.

35 En muchos champús comerciales, se incluyen en la formulación compuestos de zinc, como piritona de zinc y carbonato de zinc, para proporcionar una función anti-caspa. La caspa se debe a un desprendimiento excesivo de células muertas de la piel desde el cuero cabelludo que va acompañada de una tirantez del cuero cabelludo, irritación con un tacto seco, picor y descamación. Principalmente es causada por hongos del género *Malassezia*. Los agentes anti-caspa son muy conocidos y se exponen por ejemplo en la patente estadounidense No. 6.649.155. Asimismo, se conocen champús anti-caspa que proporcionan también un acondicionamiento, y se describen en la patente estadounidense No. 5.624.666.

45 Debido a los diversos tratamientos químicos y mecánicos realizados en el cabello, es posible que cambien de forma significativa las características químicas y morfológicas de la superficie del cabello. Entre los tratamientos químicos que provocan daños en el cabello se incluyen el desteñido, el teñido, la exposición a luz ultravioleta, la relajación química del cabello o alisado, la ondulación permanente del cabello y el moldeado. Los tratamientos mecánicos que ocasionan daños en el cabello incluyen el peinado y el secado con secador. Por otra parte, la dieta que siga la persona puede ser también un factor que contribuye al dañado del cabello.

50 Los tratamientos químicos pueden eliminar la capa hidrófoba exterior del cabello (cutícula) y pueden dañar la siguiente capa. La superficie del cabello está cargada negativamente de forma natural en cierto grado. Sin embargo, al dañarse de forma continua, la superficie del cabello forma más cargas negativas, se hace hidrófila, se pone áspera y tiende a adherirse. Estos cambios, a su vez, aumentan la fricción y la adhesión del cabello dificultando su peinado. Por otra parte, el cabello dañado supone un aspecto desaliñado y suele enredarse. El resultado final es un cabello con un aspecto poco sano y apagado.

60 Durante operaciones para el moldeado habituales, como el secado con secador, el rizado o el alisado con planchas, así como el uso de otros aparatos de moldeado a base de calor, se somete al cabello a altas temperaturas de manera que es posible dañarlo. Así pues, los consumidores necesitan productos que protejan el cabello contra los daños que producen estos tratamientos y acondicionen el cabello dañado.

65 El principal objetivo del uso de acondicionadores es mitigar los daños causados en las superficies del cabello e impartir un mejor tacto del cabello. El tratamiento del cabello con acondicionadores puede cambiar de forma espectacular su química superficial y su morfología llevando a una menor fricción y una mejor sensación suave al tacto.

Inicialmente, se utilizaban los acondicionadores para controlar las cargas estáticas del cabello para eliminar el aspecto desaliñado después del lavado y el secado del cabello. Posteriormente, se incluyeron los acondicionadores en los champús "dos en uno" para incorporar otros beneficios, tales como un aspecto sano y brillante, una sensación suave al tacto y facilidad para el peinado tanto mojado como seco. Otros beneficios deseables de los acondicionadores son mantener el cuerpo y el volumen y la reparación de las puntas abiertas.

Los acondicionadores típicos utilizados en champús son tensioactivos catiónicos, polímeros catiónicos, ácidos nucleicos, lípidos, siliconas, aceites hidrocarburos, ésteres grasos o combinaciones de los mismos. Las siliconas han adquirido una importante popularidad como acondicionadores para muchas composiciones de la higiene personal. Las siliconas son líquidos térmicamente estables, se extienden fácilmente sobre el cabello produciendo una película protectora y ayudan a prevenir la pérdida de agua. Proporcionan lubricidad, brillo y una mejor sensación suave al tacto en relación con las composiciones que no contienen acondicionadores. Gracias a estas características, las siliconas se han convertido en los materiales por los que se opta para acondicionar el cabello y su uso está muy extendido en los champús comerciales.

Químicamente, las siliconas son polidimetilsiloxanos a base de átomos de silicio y oxígeno alternos con dos grupos metilo unidos a cada átomo de silicio. Está disponible en el mercado una amplia variedad de siliconas distribuidas por fabricantes de silicona, tales como Dow Corning, GE Silicones, Wacker Chemicals Corporation entre otros. Ciertas siliconas pueden contener otros grupos funcionales, como amino, amonio, hidroxilo, epoxi o polialquilen glicoles. Dado que las siliconas son insolubles en agua, por lo general se suministran como microemulsiones acuosas para facilitar su incorporación en las formulaciones de champú y evitar la separación de fases en almacenamiento.

Durante el proceso del lavado con champú, es muy probable que se produzca una pérdida de parte del acondicionador. Sin embargo, si se pierde una gran proporción del acondicionador puede que se consigan muy pocos beneficios de acondicionamiento o ninguno en absoluto. En tales situaciones, para mitigar la pérdida de acondicionador durante el lavado, es necesario incorporar grandes niveles de acondicionador(es) en la formulación para conseguir el efecto acondicionador deseado. Lamentablemente, el uso de altos niveles de acondicionadores no es deseable ya que i) aumenta el coste de la fabricación de los productos para la higiene personal, ii) podría reducir la formación de espuma durante la aplicación y iii) podría desestabilizar la formulación.

La presencia de un tensioactivo detergente en las composiciones para la higiene personal también puede afectar al grado en el que se deposita el acondicionador sobre el cabello. La función de los tensioactivos es eliminar la grasa, el aceite y las partículas absorbidas en el cabello o la piel. Dado que las siliconas son materiales hidrófobos o de tipo aceite, es posible que se eliminen con los tensioactivos durante el proceso de lavado.

Se han empleado polímeros catiónicos para acondicionar el cabello. Los polímeros catiónicos que se utilizan en los champús podrían ser polímeros sintéticos o naturales. Los polímeros catiónicos a base de polímeros naturales que se utilizan normalmente en los champús incluyen almidón catiónico, hidroxietilén celulosa catiónica y guar catiónica. Sin embargo, los polímeros catiónicos resultan difíciles de eliminar de la superficie de sustratos queratinosos con carga negativa, como puedan ser el cabello y la piel, por lavado. En consecuencia, tras repetidos tratamientos con un champú, los polímeros catiónicos y otros ingredientes presentes en el champú tienden a acumularse en la superficie del cabello haciendo que el cabello tenga un aspecto apagado, sucio y sea menos dócil. Se han advertido los efectos de la acumulación de polímeros catiónicos (*Removal of cationic buildup from keratin surfaces by sodium polystyrene sulfonate*, B. Schweid et al., presentado en PCIA, Shanghai, marzo de 2002; patente estadounidense No. 7.067.499). Al reducir el grado de sustitución catiónica de hidroxietilcelulosa modificada catiónicamente, se puede reducir la acumulación de polímeros catiónicos en la superficie del cabello. Sin embargo, dichos polímeros catiónicos no proporcionan una amplia compatibilidad de tensioactivo ("Cationic conditioners that revitalize hair and skin", Amerchol Product Literature, WSP801, julio 1998).

La patente internacional WO 2006/133845 divulga derivados de goma guar que contienen grupos alquil amino y un método para producir dichos derivados de polisacárido por eterificación de grupos hidroxilo libres de goma guar o derivados de goma guar utilizando haluros de dialquilaminoalquilo.

Dado que los usuarios perciben la mejora para el peinado tras el lavado con champú cuando el cabello está en mejor estado, se mide la facilidad para peinar el caballo en húmedo y en seco. A nivel experimental, Se miden las fuerzas combinadas para arrastrar el peine por el cabello húmedo y seco. Los champús que contienen polímeros catiónicos comerciales reducen normalmente la energía del peinado en húmedo en 30 -50 % en relación con los champús que no contienen polímeros catiónicos u otros acondicionadores.

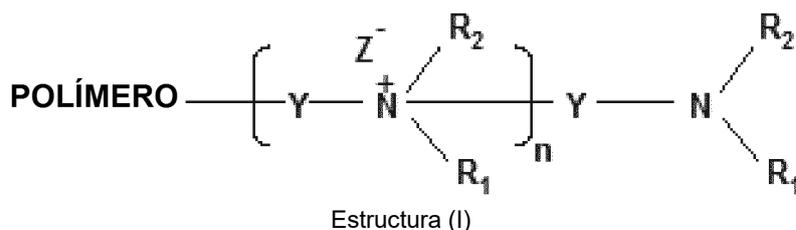
En lo que se refiere a los champús que contienen silicona, se ha observado que los polímeros catiónicos potencian el depósito de siliconas sobre el cabello. Dado que favorecen el depósito de siliconas, se hace referencia a los polímeros catiónicos como "polímeros de depósito catiónico". La tendencia más reciente en las formulaciones de champú era utilizar una combinación de polímero(s) catiónicos y siliconas para conseguir un acondicionamiento adecuado, tal como se describe en la patente estadounidense No. 6.649.155. Al incluir siliconas que son no iónicas, se eliminan algunos de los inconvenientes, como puedan ser los problemas de acumulación de los polímeros

catiónicos que se han mencionado.

Por consiguiente, existe la necesidad de contar con polímeros alternativos que proporcionen un acondicionamiento adecuado a los sustratos queratinosos con pocas siliconas, o ninguna en absoluto, y que a pesar de ello se puedan retirar de los sustratos queratinosos durante una posterior etapa de lavado. Las formulaciones de champú se enfrentan al desafío de desarrollar productos multifuncionales de alto rendimiento que satisfagan las necesidades únicas del consumidor dependiendo de la estructura del cabello y las técnicas de moldeado. De momento, en lo que se refiere al tipo de polímero, existe una preferencia por el uso de componentes naturales, incluyendo polímeros naturales, en las formulaciones para la higiene personal.

Cuando una cantidad, concentración y otros valores o parámetros se den como un intervalo, un intervalo preferente o una lista de valores máximos preferentes y valores inferiores preferentes, debe entenderse como la divulgación específica todos los intervalos formados por cualquier par de límite del intervalo superior o valor preferente y cualquier límite del intervalo inferior o valor preferente, independientemente de que se divulgan por separado los intervalos. Cuando se cita un intervalo de valores numéricos en el presente documento, a no ser que se afirme de otro modo, se pretende que el intervalo incluya los extremos del mismo y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención quede limitado con los valores específicos citados al definir un intervalo.

La presente invención está dirigida a una composición para la higiene personal acuosa que comprende un acondicionador y polímeros funcionalizados con grupos amino y que tienen la siguiente estructura (I) que proporciona un mejor acondicionamiento del cabello cuando se incorpora en una formulación de champú modelo que contiene tensioactivos detergentes y un agente de formación de espuma. El grupo amino está pendiente de la cadena principal del polímero (Estructura I):



donde el polímero comprende un poligalactomanano que tiene una pluralidad de grupos hidroxilo, donde al menos uno de los grupos hidroxilo reacciona para formar un enlace de oxígeno con Y del grupo que contiene amino, y donde el poligalactomanano tiene grupos silanol (-Si-OH) o silanolato (-Si-O-Na+); donde:

Y es una fracción alquileo bivalente o una fracción alquileo bivalente sustituida,

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> o alquil(arilo) C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> y son iguales o diferentes;

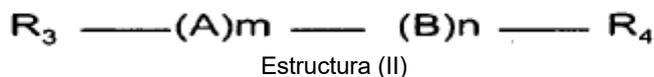
n es un número entero entre 1 y 10, preferentemente entre 1 y 5; y

Z<sup>-</sup> es un contranión, y

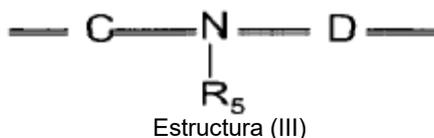
donde el acondicionador es una silicona

Los contra-aniones de uso en la presente invención pueden ser un anión simple como por ejemplo Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> o S<sup>2-</sup> o un oxoanion como por ejemplo NO<sup>3-</sup>, NO<sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o un anión de un ácido orgánico como por ejemplo C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> o HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Alternativamente, el grupo amino puede formar parte de la cadena principal del polímero (Estructura II):



donde A = resto de un monómero o grupo de monómeros desprovisto de grupo amino y B es un monómero de aminación o un grupo de monómeros de aminación que tienen la estructura (III), m es un número entero de 0 a 100 y n es un número entero de 1 a 100, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> = H o grupos hidrófobos de C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>



5 donde -C-N (R<sub>5</sub>)-D- es el resto del monómero de aminación y C y D son fracciones funcionalizadas hidrófilas o hidrófobas y R<sub>5</sub> es H o grupos hidrófobos de C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>.

Los polímeros funcionalizados con grupos amino pueden ser hidrosolubles, hinchables en agua o dispersables en agua.

10 La presente invención divulga asimismo procesos de fabricación de varios polímeros funcionalizados con grupos amino.

15 Una realización de la presente invención está dirigida a composiciones para la higiene personal acuosas que contienen de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 10 % en peso de uno o más acondicionadores seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos cationicos, polímeros cationicos, ácidos nucleicos, lípidos, siliconas, aceites de hidrocarburo, ésteres grasos y combinaciones de los mismos.

20 Los acondicionadores de uso en la presente invención comprenden siliconas. Preferentemente, la silicona se puede seleccionar del grupo que consiste en poliorganosiloxanos, copolíoles de poliorganosiloxano poliéter, amodimeticonas y materiales polidimetilsiloxano cationicos.

El acondicionador de poliorganosiloxano puede adoptar diversas formas como polímeros, oligómeros, aceites, ceras, resinas o gomas.

25 La silicona puede contener un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en amino, amonio, hidroxilo, epoxi y polialquilen glicoles.

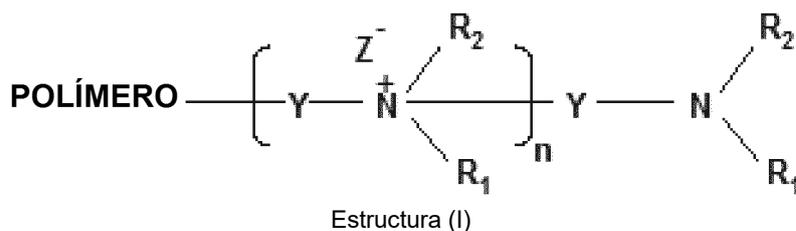
30 Otro aspecto de la presente invención está dirigido a un método de tratamiento de sustratos queratinosos que comprende las etapas de aplicar la composición para la higiene personal sobre sustratos queratinosos y lavar los sustratos queratinosos con agua.

### Descripción detallada de la invención

35 En una realización de la presente invención, los polímeros funcionalizados con grupos amino proporcionan beneficios de un mejor acondicionamiento a los sustratos queratinosos y a pesar de ello se pueden eliminar sustancialmente de la superficie del sustrato cuando se lavan posteriormente con el agente limpiador.

40 El concepto de proporcionar beneficios de un mejor acondicionamiento a sustratos queratinosos que se pueden eliminar sustancialmente de la superficie del sustrato cuando se lavan posteriormente se ha demostrado mediante el uso de polímeros funcionalizados con grupos amino, tales como gomas guar y celulósicos sustituidas con amino. Sin embargo, otros polímeros funcionalizados con grupos amino podrían proporcionar también beneficios de acondicionamiento similares. El grupo amino puede ser primario, secundario o terciario. Si el grupo amino es secundario o terciario por naturaleza, el átomo de nitrógeno del grupo amino se puede sustituir con grupos alquilo. El grupo alquilo podría llevar C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> átomos de carbono o una mezcla de los mismos.

45 Los polímeros funcionalizados con grupos amino de la presente invención tienen características estructurales únicas ya que durante el proceso de aminación tiene lugar la cuaternización de los grupos amino terciarios lo que conlleva la formación de sustituyentes amino de la siguiente estructura:



50 donde el polímero comprende un poligalactomanano que tiene una pluralidad de grupos hidroxilo, donde al menos uno de los grupos hidroxilo reacciona para formar un enlace de oxígeno con Y del grupo que contiene amino, y  
55 donde el poligalactomanano tiene grupos silanol (-Si-OH) o silanolato (-Si-O-Na<sup>+</sup>); donde:

Y es una fracción alquileo bivalente o una fracción alquileo bivalente sustituida,

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> o alquil(arilo) C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>;

5 n es un número entero entre 1 y 10, preferentemente entre 1 y 5; y

Z- es un contranión, como por ejemplo un anión simple, un oxoanión o un anión de un ácido orgánico y donde el acondicionador es una silicona.

10 La composición para la higiene personal de la presente invención puede comprender además al menos un ingrediente adicional seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un modificador de la reología, un agente de formación de espuma, un agente emulsionante, un colorante, una fragancia, un conservante, un agente antimicrobiano, un agente de desteñido, un agente lubricante, un agente de viscosidad, un agente deslizante, opacificantes y mezclas de los mismos. Dichos ingredientes adicionales incluyen polímeros de depósito de cationes, agentes de suspensión o modificadores de la reología, otros tensioactivos, ésteres grasos, alcoholes grasos, polialquilen glicoles, compuestos inorgánicos, fragancias, colorantes, biocidas, agentes antibacterianos/antifúngicos a base de zinc, (piritona de zinc), compuestos fluorados, propelentes, sales metálicas mono- y polivalentes, vitaminas, proteínas, agentes colorantes, opacificantes, aminoácidos, alfa-hidroxi ácidos y otros componentes conocidos para el uso en el cuidado del cabello y productos para la higiene personal.

20 El nivel de uso de estos componentes individuales puede oscilar entre 0,001 % y 12 % en peso sobre la base del peso total de la composición para la higiene personal. Los polímeros de depósito catiónico son aquellos que llevan grupos catiónicos y forman un coacervado con los tensioactivos aniónicos presentes en las formulaciones de champú. Al formar un coacervado, favorecen el depósito de varios principios activos, tales como silicona, piritona de zinc, vitaminas, proteínas, fragancias, etc., presentes normalmente en los productos para la higiene personal. Los polímeros catiónicos utilizados en la industria de la higiene personal se describen con el nombre de "policuatemium" que es la designación de la nomenclatura internacional para ingredientes cosméticos (INCI por sus siglas en inglés) para polímeros catiónicos. INCI ha aprobado al menos 37 polímeros diferentes bajo la designación "policuatemium". Se distinguen diferentes polímeros según el valor numérico que sigue a la palabra "policuatemium". Los polímeros de uso en la presente invención pueden comprender polímeros catiónicos y se pueden seleccionar del grupo que consiste en hidroxietilcelulosa catiónica, hidroxietilcelulosa catiónica hidrofóbicamente modificada, almidones catiónicos, poligalactomananos catiónicos, poligalactomananos hidroxialquilados catiónicos y cloruro de dialildimetilamonio catiónico. Preferentemente, los polímeros catiónicos de uso en la presente invención comprenden poligalactomanano catiónico.

35 Los polímeros funcionalizados con grupos amino comprenden preferentemente un polímero natural seleccionado del grupo que consiste en celulosa, almidón, quitosano, xantano, dextrano, gelano, goma gellan, escleroglucano, ácido algínico y sus sales, carragenanos, poli(β-hidroxialcanoato) y sus copolímeros, pectina y proteína. El polímero funcionalizado con grupos amino comprende poligalactomananos aminados. Los poligalactomananos son polímeros naturales compuestos de restos manosa y galactosa y están presentes en las semillas de las plantas leguminosas, tales como algarrobo, guar, garrofín, tara y cassia. Su cadena principal está compuesta de unidades β-D-manosa con enlaces 1 →6-con grupos laterales α-D-galactosa recurrentes aleatorios. La unidad galactosa está unida a través de su átomo de carbono número 1 con el átomo de carbono número 6 de la unidad de manosa a través de una unión glucosídica. La relación molar promedio entre manosa y galactosa en un poligalactomanano dado varía dependiendo de su fuente. A continuación, se muestran las relaciones molares entre manosa y galactosa promedio en varios poligalactomananos.

poligalactomanano	Manosa :galactosa (relación molar)
Goma fenugreek	1:1
Goma guar	~2:1
Goma tara	3:1
Goma de garrofín	4:1
Goma cassia	5:1

50 Cuanto más alto es el contenido en galactosa de un poligalactomanano, mayor es la solubilidad en agua. Al aumentar la relación molar entre galactosa y manosa, se aflojan las interacciones entre cadenas y, en consecuencia difieren las propiedades reológicas.

55 Los poliglucomananos como konjac son polisacáridos naturales obtenidos de semillas o raíces de ciertas plantas. La estructura es una disposición aleatoria de β-D-glucosa con enlaces 1 →4 y β-D-manosa. La relación molar entre la glucosa y la manosa depende de la fuente y oscila entre 1:1 en bulbos de lirio y 1:5 en ciertas gimnospermas. Asimismo, tienen una estructura ligeramente ramificada (cada 50-60 unidades de azúcar) a través del carbono 3 de los azúcares de la cadena principal y contienen aproximadamente un grupo acetilo por cada 19 restos de azúcar. Los pesos moleculares oscilan entre aproximadamente 200.000 y aproximadamente 2.000.000 Daltons dependiendo de la fuente.

Preferentemente, los polímeros funcionalizados con grupos amino de la presente invención se basan en polímeros semisintéticos o completamente sintéticos. Pueden ser hidrosolubles, hinchables en agua o insolubles en agua.

5 Para más detalles sobre polímeros naturales, consúltese "Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 11, Interscience publishers, 1969, p. 396". Los polímeros naturales se pueden funcionalizar directamente con los grupos amino. Si el polímero natural de partida es un polisacárido, se puede modificar con grupos funcionales que afecten a la hidrosolubilidad. La incorporación de grupos funcionales adecuados en polímeros naturales que afectan a la hidrosolubilidad es conocida en la técnica. Entre ellos se incluyen la incorporación de varios grupos aniónicos, grupos catiónicos y grupos no iónicos. Entre los ejemplos de grupos aniónicos se incluyen, pero sin limitarse a ellos, sulfonato, sulfato, fosfato y silanolato de carboxialquilo. El poligalactomanano tiene un silanol (-Si-OH) o grupos silanolato (-Si-O Na<sup>+></sup>). Los polímeros naturales que tienen silanol (-Si-OH) o grupos silanolato (-Si-O Na<sup>+></sup>) se pueden producir a través del proceso descrito en la patente estadounidense No. 4.992.538. Entre los ejemplos de grupos catiónicos se incluyen grupos fosfonio, sulfonio y amonio cuaternario. Entre los ejemplos de grupos no iónicos se incluyen, sin limitarse a ellos, hidroxialquilo y grupos alquilo de cadena corta. El grado de sustitución (DS) con estos grupos de modificación sería de 0,001 a 2,9, preferentemente entre 0,002 y 2,5 siendo sobre todo preferente entre 0,1 y 2. Alternativamente la sustitución molar del polímero puede describir la cantidad relativa de sustitución amino encontrada en el polímero que se puede indicar como MS, que es el número de moles promedio del grupo amino por cada mol de unidad polimérica. Se pueden incorporar también fracciones hidrófobas en el polímero para adaptarse a la actividad superficial y las propiedades reológicas del polímero aminado. El hidrófobo se puede fijar por separado al polímero o se puede fijar al centro de nitrógeno del grupo amino. Los reactivos de aminación con el (los) hidrófobo(s) fijados al centro de nitrógeno también pueden utilizarse (véase más adelante) para conferir hidrofobia.

25 Preferentemente, puede hacerse reaccionar los polímeros naturales o polímeros naturales modificados mencionados con reactivos de aminación apropiados capaces de reaccionar con grupos funcionales tales como -OH, =N-H, -SH and -COOH. Los reactivos de aminación capaces de reaccionar con polímeros que llevan hidrógenos activos incluyen halógenoalquilaminas o sus sales, epoxialquilaminas, aziridinas, isocianatoaminas o isocianatoaminas sustituidas. Si es necesario, se puede hacer que uno o más de los enlaces =N-H presentes en el centro de nitrógeno del grupo amino dejen de ser reactivos temporalmente bloqueándolos con agentes de protección adecuados tales como un grupo t-butiloxicarbonilo o trimetilsililetiloxicarbonilo o (dimetil)-t-butilsililo.

Los grupos amino en los polímeros de la presente invención están unidos covalentemente al polímero a través de enlaces químicos apropiados de manera que permanecen fijados al polímero en un intervalo de pH de 3-11. Podría haber un espaciador entre el centro de nitrógeno del grupo amino y el punto en que se fija el polímero. Las halógenoalquilaminas son los agentes de aminación preferentes. Entre los ejemplos de halógenoalquilaminas se incluyen cloruro de N,N-dimetilaminoetilo, cloruro de N,N-dietilaminoetilo, cloruro de N,N-dimetilaminopropilo, cloruro de N-metil-N-etilaminopropilo, N-(2-cloroetil) morfolina, N-(2-cloroetil)dibencilamina, cloruro de N-etil-N-fenil-aminoetilo, 1-(3-clorofenil)-4-(3-cloropropil) piperazina, 3-cloropropilamina. Algunas de estas halógenoalquilaminas están disponibles en el mercado como sus sales clorhidrato, tales como clorhidrato de cloruro de N,N-dimetilaminoetilo, clorhidrato de cloruro de N,N-dietilaminoetilo y clorhidrato de 3-cloropropilamina.

Los grupos aminados pueden incorporarse en la cadena principal del polímero por reacción del reactivo de aminación con el polímero en presencia de una base. Entre los ejemplos de bases que se pueden utilizar se incluyen hidróxidos de metal alcalino, carbonatos o bicarbonatos de metal alcalino y aminas terciarias. Es preferente como base un hidróxido de sodio. Si se utilizan sales de hidroháluro del reactivo de aminación, la relación molar entre el reactivo hidroháluro y la base debería ser al menos 1:2, preferentemente 1:2.3 siendo sobre todo preferente 1:2.1.

La aminación del polímero se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un disolvente orgánico inerte a una temperatura adecuada durante un período de tiempo adecuado en presencia de agua. El modo preferente de llevar a cabo la aminación es en ausencia de un disolvente orgánico por la probabilidad de que los disolventes orgánicos se liberen al entorno durante su tratamiento provocando contaminación medioambiental. Si es necesario, se puede utilizar un catalizador de transferencia de fase para facilitar la aminación del polímero.

55 Dependiendo de la naturaleza del polímero que se va a aminar, se pueden emplear adyuvantes del procesamiento, tales como compuestos que contiene boro, sales de metal polivalente y otros agentes de reticulación temporal en las etapas que sean apropiadas en la aminación del polímero. Para los polímeros que llevan funcionalidad cis-diol, se puede utilizar bórax (tetraborato de sodio decahidratado Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O) para reticular las cadenas de polímero e impedir la disolución del polímero en presencia de agua a temperaturas elevadas. Entre los ejemplos de polímeros naturales que llevan funcionalidad cis-diol se incluyen poligalactomananos que tienen grupos galactosa pendientes. Los polímeros que llevan grupos cis-diol reaccionan con la solución de bórax alcalina para formar estructuras reticuladas que son insolubles en agua a un pH > 7. Por lo tanto, para favorecer el procesamiento, es decir para prevenir una hidratación y solubilidad excesiva del polímero en un entorno acuoso durante la aminación y la posterior purificación, dichos polisacáridos que llevan cis-diol, que son hidrosolubles o hinchables en agua, se pueden reticular con la solución de bórax alcalina. La cantidad de bórax utilizada en el proceso deberá ser la adecuada para que se reticule el polímero lo suficiente con el bórax para evitar su disolución en agua durante la aminación y la posterior purificación con agua y, a pesar de ello, permanezca la mayoría de los grupos reactivos

disponibles para aminación. Al hacerlo se podría aminar uniformemente el polímero.

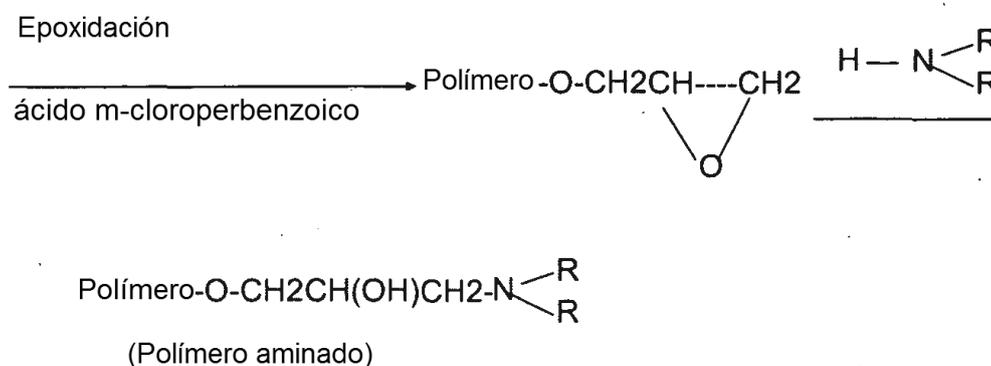
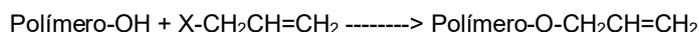
Para aminar los poligalactomananos derivados de semillas, tales como goma fenugreek, goma guar, goma tara, goma cassia, goma de garrofin y goma de algarrobo, puede utilizarse la semilla "como tal" o después de molerla. El material preferente deberá ser la endoesperma de dichas semillas que están enriquecidas con poligalactomananos. Para aminar poligalactomananos de goma guar, se pueden utilizar endoespermas de semillas guar que reciben el nombre de "escisiones guar". Para poner en práctica la presente invención, la fuente preferente de poligalactomananos de goma guar son escisiones guar, sin cáscaras ni gérmenes. Se pueden utilizar las escisiones guar "como tales" o en forma de un polvo que tiene un área superficial suficiente. Las escisiones guar están disponibles en el mercado.

La modificación y funcionalización de polímeros funcionalizados con grupos amino se puede llevar a cabo de forma secuencial o simultánea.

Otro enfoque de reticulación temporal de polímeros naturales o polímeros naturales modificados implica la reacción del polímero con glicoxal en un entorno ácido (glicoxalación), normalmente a un pH comprendido entre 3 y 5. Dado que los enlaces formados por glicoxalación son inestables a un pH > 7 y la aminación se realiza normalmente a un pH > 7, es preferente llevar a cabo la glicoxalación del polímero tras la aminación del polímero. La glicoxalación de los polímeros funcionalizados con grupos amino se puede llevar a cabo antes y después de la purificación del polímero.

Otro enfoque para preparar polímeros funcionalizados con grupos amino implica la reacción de un polímero que lleva grupos epoxi con una amina que lleva un grupo -N-H. Entre los ejemplos de epoxi alquilamina se incluyen 3-dietilamino-1, 2-epoxipropano y 3-dimetilamino-1, 2-epoxipropano. Para la aminación empleando epoxi aminas, solamente se necesita una cantidad catalítica de una base y la cantidad de la base es generalmente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 10 % sobre la base del peso del polímero que se va a aminar.

Otro enfoque más para obtener polímeros funcionalizados con grupos amino es incorporar primero un grupo epoxi en el polímero funcionalizando el polímero con grupos vinilo seguido de la epoxidación de los grupos vinilo. La preparación de los polímeros funcionalizados con grupos amino de acuerdo con este enfoque se presenta a continuación de manera esquemática utilizando un polímero que lleva grupos -OH.



El peso molecular de los polímeros naturales utilizados en la presente invención oscila entre aproximadamente 100.000 y aproximadamente 2.000.000 Daltons. Dependiendo de las necesidades de aplicación, el peso molecular del polímero se puede aumentar o reducir por reticulación química o escisión de cadena, respectivamente, utilizando una serie de métodos conocidos en la técnica para adaptar el peso molecular de los polímeros naturales en general y los polisacáridos en particular. Los métodos químicos de reducción molecular para los polisacáridos implican la escisión de cadena utilizando ácidos, álcalis, oxígeno, ozono, hipoclorito, peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos orgánicos como, por ejemplo, hidroperóxido de butilo, en combinación con un catalizador de metal y enzimas apropiadas. Para degradar enzimáticamente polisacáridos, se pueden emplear enzimas apropiadas. Por ejemplo, se pueden hidrolizar polímeros a base de celulosa, almidón y poligalactomanano funcionalizados con grupos amino con celulasa, amilasa y manasa (L. R. S. Moreira and E. X. F. Filho, Appl. Microbiol. Biotechnol., 79, 165, 2008) respectivamente. Asimismo, es posible utilizar un método quimio-enzimático, es decir, una combinación de un método químico y enzimático, para reducir el peso molecular de los polisacáridos aminados de la presente invención. Para proteínas aminadas, se pueden utilizar proteasas para producir su degradación molecular. La adaptación del peso molecular se puede realizar en un proceso con alto contenido en sólidos o en solución utilizando agua o una mezcla de agua y disolventes orgánicos antes o después de funcionalizar los polímeros con grupos amino.

Los poligalactomananos de la presente invención pueden contener proteínas y/o proteínas aminadas. Esto se debe al hecho de que los poligalactomananos pueden contener materiales proteínicos y otros que no sean poligalactomananopolisacáridos como impurezas. Dichos materiales proteínicos y materiales que no son poligalactomananopolisacáridos pueden reaccionar químicamente con el reactivo de aminación u otros agentes de funcionalización para formar los derivados funcionalizados con amina correspondientes. Es posible que dichos derivados no se eliminen completamente durante la purificación de los poligalactomananos aminados. Normalmente el contenido en nitrógeno de los poligalactomananos aminados aportado por restos de proteínas oscila entre aproximadamente 0,01 % y aproximadamente 1 %.

Preferentemente, los polímeros funcionalizados con grupos amino se producen a partir de derivados de celulosa, más preferentemente, los ésteres de celulosa, éteres de celulosa aminados se pueden producir empleando varios polímeros de éter de celulosa. Entre ellos se incluyen, sin limitarse a ellos, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetil hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxialquilcelulosas, hidroxietilhidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa hidrofóticamente modificada. Otro éter de celulosa disponible en el mercado que puede utilizarse como polímero base para preparar el polímero aminado es etil hidroxietilcelulosa. Los procesos para obtener derivados de amino de polisacáridos que contienen carboxilo que incluyen carboximetilcelulosa se divulgan en la patente estadounidense No. 4.963.664. La patente estadounidense No. 3.431.254 describe la preparación de hidroxipropilcelulosa aminoalquilada. Se pueden incorporar varios grupos amónicos, grupos catiónicos y grupos no iónicos en los derivados de celulosa. Entre los ejemplos de grupos aniónicos se incluyen, sin limitarse a ellos, sulfonato, sulfato, fosfonato y silanolato de carboxialquilo. Revisten un particular interés los derivados de celulosa que tienen silanol (-Si-OH) o grupos silanolato (-Si-O-Na<sup>+</sup>). Dichos derivados de celulosa que tienen silanol (-Si-OH) o grupos silanolato (-Si-O-Na<sup>+</sup>) se pueden producir a través del proceso descrito en la patente estadounidense No. 4.992.538.

Preferentemente, quitosano obtenido por desacetilación de quinina, lleva grupos -NH<sub>2</sub> y se puede utilizar para poner en práctica la presente invención. Se puede modificar con otros grupos aminos utilizando reactivos de aminación apropiados y el quitosano aminado también se puede utilizar para poner en práctica la presente invención.

Preferentemente, los polímeros funcionalizados con grupos amino se producen a partir de éteres de almidón. Se pueden utilizar también los ésteres de almidón resultantes para la puesta en práctica de la presente invención. La preparación de almidón dietilaminoetilado es conocida (E. A. El-Alfy, S. H. Samaha and F. M. Tera, Starch, Volume 43, Edición 6, 235, 1991; Li-Ming Zhang and Dan- qing Chen, Starch, volumen 53, edición 7, 311, 2001). Se pueden obtener otros derivados de almidón aminados por post-modificación de éteres de almidón con agentes de aminación apropiados. Entre ellos se incluyen almidón de hidroxietilo, almidón de hidroxipropilo y almidones hidrofóticamente modificados. Los almidones de origen natural son mezclas de dos polisacáridos; a) amilosa, un polímero esencialmente lineal de  $\alpha$ -D-glucopiranososa conectado con enlaces  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 4 y b) amilopectina, un polímero muy ramificado de  $\alpha$ -D-glucopiranososa. Amilopectina comprende cadenas lineales cortas de amilosa (con un grado de polimerización comprendido entre 12-50 unidades de  $\alpha$ -D-glucopiranososa) y lleva ramificaciones compuestas de cadenas de amilosa de varias longitudes que están conectadas con la cadena principal de amilosa a través de enlaces  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 6. La cantidad relativa de estos dos tipos de polímeros en una muestra de almidón depende de la fuente y determina las propiedades funcionales del almidón o derivados de almidón.

Polímeros funcionalizados con grupos amino derivados de polímeros sintéticos.

En el mercado se dispone de una amplia variedad de polímeros hidrosolubles sintéticos útiles en la presente invención. Dichos polímeros sintéticos se seleccionan del grupo que consiste en polialquilen glicoles y sus copolímeros, polialcoholes vinílicos, polivinil amina, homo y copolímeros de ácido acrílico, homo y copolímeros de ácido acrílico y metacrílico, homo y copolímeros de acrilamida, polietileniminas, polivinilpirrolidona, poli(éter-poliuretanos), poli(éter polioles), poli(acetal-poliéteres) y sus copolímeros. Estos polímeros preformados se pueden modificar posteriormente con reactivos de aminación apropiados en condiciones de reacción adecuadas ya sea en solución, en forma de suspensión espesa, en estado fundido o en un proceso de alto contenido en sólidos en un entorno acuoso. La preparación de nuevos poli(acetal-poliéteres) aminados se divulga en la patente estadounidense No. 6.162.877.

Estos polímeros preformados se pueden modificar con reactivos de aminación apropiados en condiciones de reacción adecuadas descritas bajo el epígrafe "Polímeros funcionalizados con grupos amino derivados de polímeros naturales" antes mencionado. En particular, es posible modificar posteriormente los polímeros sintéticos que llevan -OH, -SH y =N-H con reactivos de aminación utilizando condiciones de reacción apropiadas divulgadas bajo el epígrafe "Polímeros funcionalizados con grupos amino derivados de polímeros naturales" antes citado. Entre los ejemplos de dichos polímeros se incluyen polialquilen glicoles, poli(alcohol vinílico-acetato de vinilo) y poli(alcohol vinílico-co-vinil amina).

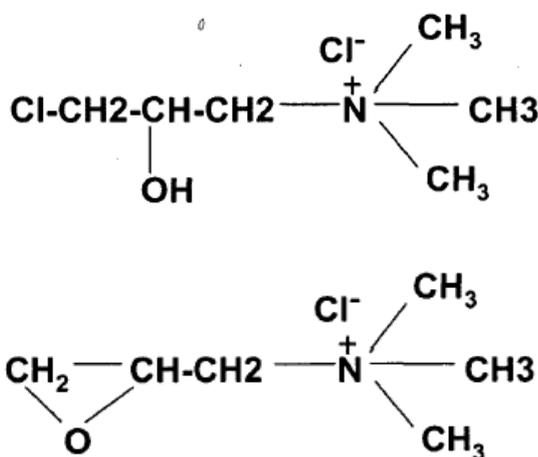
Alternativamente, se pueden obtener polímeros sintéticos funcionalizados con grupos amino por copolimerización de monómeros polimerizables no aminados con monómeros aminados. Entre los ejemplos de monómeros aminados se incluyen acrilato de 2-(N,N-dietilaminoetilo), metacrilato de 2-(N,N-dietilaminoetilo), metacrilato de 2-(diisopropilaminoetilo), acrilato de 3-(dimetilaminopentilo), N-[3-(N,N-dimetilaminopropil)] acrilamida y N-[3-(N,N-

dimetilaminoetil] acrilamida.

El peso molecular de los polímeros sintéticos funcionalizados con grupos amino oscila entre aproximadamente 500 y aproximadamente 30.000.000 Daltons. El % en moles del monómero aminado en el polímero es de aproximadamente 5 % a aproximadamente 90 %. Preferentemente, el % molar del monómero aminado es de aproximadamente 10 % a aproximadamente 80 %, más preferentemente aún de aproximadamente 20 % a aproximadamente 70 %. Se pueden utilizar múltiples monómeros aminados y monómeros no-aminados para preparar un polímero aminado de la presente invención.

Otro aspecto de la presente invención es que los polímeros sintéticos funcionalizados con grupos amino de la presente invención contienen grupos catiónicos además de grupos amino. Dichos grupos catiónicos imparten carga positiva a los polímeros sintéticos funcionalizados con grupos amino a un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 13. Entre los ejemplos de dichos grupos catiónicos se incluyen haluro de -2-hidroxi-propiltrialquil amonio (-CH<sub>2</sub>-CH(OH)CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(R<sub>3</sub>) X<sup>-</sup>; R<sub>3</sub> = un grupo alquilo que tiene el mismo número o un número diferente de carbonos; X = cloruro, bromuro o yoduro), grupos sulfonio y fosfonio. La densidad de carga catiónica derivada de estos grupos catiónicos deberá ser inferior a aproximadamente 1 meq/g.

El reactivo catiónico que se puede utilizar para incorporar grupos catiónicos en el polímero puede tener cualquiera de las siguientes estructuras:



Para incorporar la funcionalidad catiónica en la cadena principal del polímero, se puede hacer reaccionar el reactivo catiónico primero con un polímero funcionalizado con grupos amino. Alternativamente, se puede funcionalizar primero el polímero con los grupos catiónicos y después funcionalizar además el polímero catiónico resultante con grupos amino. Otro método más para incorporar grupos catiónicos sería hacer reaccionar el polímero simultáneamente con los reactivos de funcionalización amina y el reactivo catiónico. La cantidad relativa de funcionalización catiónica y funcionalización amino se puede adaptar ajustando las cantidades del agente de cationización y el agente de funcionalización amino con respecto al peso del polímero.

Dependiendo del peso molecular de los polímeros funcionalizados con grupos amino, se pueden obtener a través de procesos de polimerización en solución, suspensión, precipitación o emulsión.

Los beneficios de acondicionamiento de los polímeros sintéticos funcionalizados con grupos amino se consiguen incorporándolos en diversas formulaciones para la higiene personal que contienen otros principios activos e inactivos. Para aplicaciones del cuidado del cabello, se pueden utilizar en formulaciones de champú. Una formulación de champú contiene tensioactivos detergentes, agentes de formación de espuma, un acondicionador de silicona y cloruro sódico.

La incorporación de polímeros sintéticos funcionalizados con grupos amino proporcionó un mejor acondicionamiento a juzgar por la menor energía necesaria para peinar el cabello tratado con el champú que contenían laureth sulfato sódico (con 1-3 moles de óxido de etileno), lauril sulfato sódico, cocamidopropil betaina y silicona. También proporcionaron una significativa potenciación del depósito de silicona – una funcionalidad que es altamente deseable entre los fabricantes de champú para proporcionar un acondicionamiento superior utilizando menos silicona en las formulaciones de champú y potenciar la estabilidad del champú (prevención de la separación de fases) en su almacenamiento a largo plazo.

Además de contener polímeros sintéticos funcionalizados con grupos amino de la presente invención, las composiciones para la higiene personal pueden contener polímeros catiónicos y modificadores de la reología. Los polímeros catiónicos preferentes podrían ser polímeros sintéticos o naturales con un peso molecular comprendido

entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 10.000.000 Daltons y que llevan una densidad de carga positiva de aproximadamente 0,3 meq/g (milliequivalente por gramo) a aproximadamente 10 meq/g.

5 Los grupos amino de los polímeros aminados de la presente invención se pueden convertir parcial o totalmente en grupos catiónicos por reacción del polímero aminado con un halógenoalcano o un epoxialcano. Si se utiliza un ácido halogenoalcanoico, por ejemplo, ácido cloroacético o su sal metálica alcalina, podría formarse un polímero zwitteriónico. Dichos polímeros podrían utilizarse también en varios productos para la higiene personal incluyendo champús.

10 Para controlar la reología de los productos para la higiene personal, es posible incorporar otros polímeros hidrosolubles o hinchables en agua. Entre ellos se incluyen, sin limitarse a ellos, polímeros de ácido carboxílico, polímeros de poliacrilato reticulados, poliacrilamidas y mezclas de los mismos.

### PROCEDIMIENTOS DE ANÁLISIS NORMALES

15 **Peso molecular**

Se determinaron los pesos moleculares promedio utilizando cromatografía de exclusión por tamaño acuosa.

20 **Comportamiento de las composiciones para higiene personal**

Las mediciones de la facilidad de peinado en húmedo y en seco son métodos de análisis típicos utilizados para medir el comportamiento acondicionador en aplicaciones de champú y acondicionador.

25 Puede medirse el depósito de silicona en mechones de pelo de los champús con diversas técnicas. Una de las técnicas empleadas para cuantificar el depósito de silicona en el cabello es el que se describe a continuación.

Medición del depósito de silicona

30 Se pesaron muestras de mechones de pelo de 2-5 gramos por aproximación de mg después de retirarlas de un soporte de muestra, y se colocaron en recipientes de 236,5 ml (8 onzas) con aproximadamente 150 ml de cloruro de metileno. Se agitaron las muestras durante 1,5 horas a temperatura ambiente. Se filtró el sobrenadante de cloruro de metileno utilizando un papel de filtro Whatman nº 41 y se transfirieron cuantitativamente a recipientes de 236,5 ml (8 onzas) y se evaporaron a sequedad con calor moderado y rociado con nitrógeno. A continuación, se disolvió cada una de las muestras en 2 ml de cloroformo-d y se transfirieron cuantitativamente a un matraz volumétrico de 5 ml. Se utilizaron tres aclarados con cloroformo-d para transferir cada muestra a un matraz volumétrico de 5 ml. Se diluyeron todos los matraces hasta la marca con disolvente y se invirtieron. Se examinó cada una de las muestras en un Nicolet Magna 550 FT-IR con 150 exploraciones añadidas a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y una velocidad de 0,4747 utilizando una célula de sal de trayectoria fija de 0,1 cm. Se utilizó un espectro de referencia de cloroformo-d para sustraer las bandas de disolvente ( $\text{diff} = 1,0$ ). Se determinó el nivel de silicona midiendo la altura máxima del tramo Si-CH<sub>3</sub> a  $120\text{ cm}^{-1}$  (valor basal  $1286$  y  $1227\text{ cm}^{-1}$ ) seguido de la conversión a mg/ml de silicona utilizando una curva de calibración de nivel bajo de 10 - 300 partes por millón (ppm). Se corrigió cada una de las muestras en cuanto al volumen de dilución el peso de la muestra. Todos los valores se registran como ppm más próximo.

45 **Medición del comportamiento de peinado en húmedo/seco – Condiciones de cabello europeo castaño medio virgen**

Medido a una temperatura y humedad constantes ( $22,2\text{ °C}$ ) y 50 % de humedad relativa).

Equipo:

50 Instron 1122 (907 g (2-lb.), célula de carga, intervalo utilizado 500-gramos)

Procedimiento pre-lavado:

55 Se lavó cada mechón de pelo dos veces con lauril sulfato sódico (SLS) u otros tensioactivos aniónicos, p.ej., lauril éter sulfato sódico (SLES) utilizando 0,1 g -5 g de tensioactivo/gramo de mechón, lavando dos veces con agua y después secando al aire durante toda la noche a  $22,2\text{ °C}$  ( $73\text{ °F}$ ) y 50 % de humedad relativa. Se peinaron con 5 pasadas a mano los mechones lavados dos veces con un peine de púa grande y 5 pasadas con un peine de púa pequeña (10 x total).

60 Se aplicó el siguiente protocolo de peinado para cabello virgen. Se utilizaron dos o tres mechones y se registró el promedio de los dos o tres mechones peinados con 8 pasadas por cada mechón de los mechones antes de la medición, tal como se ha descrito.

65

## Procedimiento de lavado con champú

1. Se lavó con champú cada uno de los mechones dos veces con 0,1-0,5 g de champú por 1 gramo de mechón (cada mechón pesaba 3,0 g).
2. Se peinó cada uno de los mechones lavados con champú dos pasadas con un peine de púa grande.
3. Se cargaron los mechones peinados a mano en un instrumento Instrón y se bajó la cruceta a la parada inferior, se peinaron los mechones dos pasadas con un peine de púa pequeña y se colocaron en peines dobles.

Se puso en marcha el Instron en condiciones normales.

Después de realizar la prueba, se pulverizaron los mechones con agua desionizada para mantener la humedad. Utilizando una toallita de papel, se secó el exceso de líquido de los peines dobles.

Se retornó la cruceta a la parada inferior y se volvieron a colocar los mechones en peines dobles.

Se repitió el proceso con los mechones en condiciones normales. Se realizaron en total ocho pruebas en cada mechón.

4. Una vez finalizados los ocho pruebas, se colgaron los mechones durante toda la noche.
5. Al día siguiente, se peinó en seco cada uno de los mechones y se analizaron ocho veces.
6. Se promedió la energía de peinado para 16 ciclos Instrón y se registró el resultado con la desviación típica.
7. Se promedió la energía de peinado durante 16 ciclos Instrón y se registraron los resultados con la desviación típica.

## Viscosidad

Se midió la viscosidad de las composiciones utilizando un viscosímetro Brookfield LVT con un huso nº4 a 30 rpm y a 25 °C.

Los ejemplos que se exponen a continuación sirven para ilustrar la invención, siendo las partes y porcentajes en peso a no ser que se indique de otro modo.

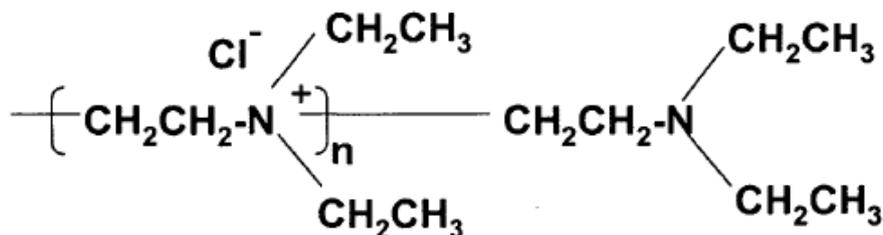
**EJEMPLO 1**

## Aminación de clorhidrato de cloruro de dietilaminoetilo (DEAECl.HCl)

Se introdujo en un reactor de alto contenido en sólidos equipado con cintas para facilitar el mezclado de los materiales sólidos semisólidos agua (200 g), bórax (2,6 g) y clorhidrato de cloruro de N,N-dietilaminoetilo (100 g). Una vez cerrado herméticamente el reactor, se calentó el contenido del reactor a 80 °C. A continuación, se abrió el reactor y se añadieron escisiones guar (200 g "como tales"; 8 % de humedad), con agitación suave a 30 rpm. Se volvió a cerrar herméticamente el reactor y se eliminó el oxígeno del interior del reactor y se calentó a 80 °C durante 30 minutos con agitación constante. A continuación, se enfrió el contenido del reactor a 65 °C durante un período de 15 minutos. A continuación, se abrió el reactor y se añadió hidróxido sódico (49 g) a guar hidratada. Tras la adición de hidróxido sódico, se cerró herméticamente el reactor y se eliminó el oxígeno del interior del reactor, se lavó cuatro veces con agua y se deshidrató el polímero purificado con acetona. Se dejó secar al aire el polímero deshidratado de acetona durante 24 horas.

El contenido en volátiles de guar dietilaminoetilada secada al aire (DEAE-guar) fue 19 %. La viscosidad de Brookfield de la solución al 1,6 % a un pH ~6 fue 15.300 cps a 25 °C a 30 rpm utilizando un huso nº 4. La solución quedó ligeramente turbia.

La sustitución molar DEAE de DEAE-guar fue 0,34 según se midió por espectroscopia <sup>1</sup>H RMN. Además del grupo DEAE, fue probable que guar aminada tuviera un contenido en grupos de la siguiente estructura general.



**EJEMPLO 2**

Aminación de guar con clorhidrato de cloruro de dimetilaminoetilo en presencia de NaOH.

5 Se repitió el Ejemplo 1 utilizando clorhidrato de cloruro de dimetilaminoetilo. Las cantidades de los distintos reactivos fueron:

- a) Escisión guar – 200 g
- b) Agua – 200 g
- 10 c) Clorhidrato de cloruro de N,N-Dimetilaminoetilo - 84 g
- d) Bórax – 2,8 g
- e) Hidróxido sódico - 49 g

15 El contenido en volátiles de guar dimetilaminoetilado secado al aire (DMAE-guar) fue 9,8%. La viscosidad de Brookfield de la solución al 1,6% a un pH ~6 fue 5650 cps a 25 °C a 30 rpm utilizando un huso nº 4. La solución quedó turbia.

La sustitución molar de DMAE de guar DMAE fue 0,108 medido por espectroscopia <sup>1</sup>H RMN.

**EJEMPLO 3**

Modificación de guar catiónico con grupos DEAE

25 Se cargó goma guar (grado de sustitución catiónica = 0,18) (400 g; humedad ~50 % en peso), obtenida por reacción de escisión guar con una solución al 65 % de cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (reactivo catiónico Dow Quat 188 distribuido por Dow Chemical Company) en presencia de hidróxido sódico en un reactor de alto contenido en sólidos. A continuación, se añadieron con agitación moderada hidróxido sódico (25 g) y clorhidrato de cloruro de N,N-dietilaminoetilo (52 g). Después de cerrar herméticamente el reactor y de eliminar el oxígeno del interior del reactor, se calentó la mezcla de reacción resultante a 60 °C durante 4 h. A continuación, se enfrió el reactor a 40 °C,

30 se abrió y se recogió la mezcla de reacción. Se purificó la mezcla de reacción en bruto por lavado con 80:20 metanol/agua y acetona. Se secó el material lavado con acetona al aire durante 24 horas.

35 El contenido en volátiles de guar catiónico dietilaminoetilado secado al aire (guar catiónico DEAE) fue 15,3 %. La viscosidad de Brookfield de la solución al 1,6 % a un pH ~6 fue 260 cps a 25°C a 30 rpm utilizando un huso nº 4. La solución fue prácticamente transparente. El peso molecular medio ponderado de guar catiónica DEAE fue aproximadamente 600.000 Daltons.

40 Se dializó una solución al 1 % de guar catiónico DEAE en un baño de agua durante 10 días utilizando una membrana de acetato de celulosa Spectrapor® (límite Pm ~ 5000) (distribuido por Spectrum Laboratories Inc.) para eliminar las impurezas que no eran guar de bajo peso molecular. El análisis de la muestra dializada por <sup>1</sup>H RMN mostró que guar catiónico DEAE tenía un grado de sustitución catiónica de 0,175 y la sustitución molar de DEAE fue 0,125.

**EJEMPLO 4**

45 Reacción de guar con DEAECl·HCl y cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetil amonio

Preparación de guar catiónico dietilaminoetilado

50 En primer lugar, se preparó DEAE-guar de acuerdo con el Ejemplo 1 utilizando los siguientes reactivos:

- a) Escisión guar - 200 g
- b) Agua - 200 g
- c) Clorhidrato de cloruro de N,N-Dietilaminoetilo - 100 g
- 55 d) Bórax – 2,6 g
- e) Hidróxido sódico - 49 g

60 Se añadieron a este guar DEAE a 35 °C *in situ* 65% solución acuosa de cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (reactivo catiónico de Dow Quat 188, distribuido por Dow Chemical Company) (84,5 g) e hidróxido sódico (9 g). Después de cerrar herméticamente el reactor, se eliminó el óxido del interior del reactor, se calentó a 60 °C durante 1,5 h y se enfrió a 35 °C.

Se recogió la mezcla de reacción, se lavó cuatro veces con agua y se deshidrató el polímero purificado con acetona. Se dejó secar al aire el polímero deshidratado con acetona durante 24 horas.

65

El contenido en volátiles de guar catiónica dietilaminoetilada (guar catiónica DEAE) fue 15,2 %. La viscosidad de Brookfield de la solución al 1,6 % a un pH ~6 fue 3245 cps a 25 °C a 30 rpm utilizando un huso nº 4. La solución guar catiónico DEAE quedó turbia. El peso molecular de media ponderada de guar catiónica DEAE fue aproximadamente 1.330.000 Daltons.

5 El análisis de la muestra por <sup>1</sup>H RMN mostró que guar catiónica DEAE tenía un grado de sustitución catiónica de 0,16 y una sustitución molar de DEAE de 0,33. La reacción del cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio injertado en el centro de nitrógeno del grupo dietilaminoetilo fue 15 %.

#### 10 EJEMPLO 5

##### Preparación de hidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente (clorofenil)propilpiperazinilada (CPPPZ-HMHEC)

15 Se preparó una suspensión espesa de Natrosol® Plus hidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente (HMHEC) (grado 300) (100 g) (distribuida por Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware) en una mezcla de alcohol t-butílico (450 g) y solución de hidróxido sódico (6 g de NaOH disuelto en 30 g de agua) y se alcalinizó durante 30 minutos en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió a esta suspensión espesa alcalinizada una dispersión de clorhidrato de cloruro de 1-(3-cloropropil)-4-(3-clorofenil) piperazina, Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Cl, (2 g) en agua (30 g).

20 Se calentó la mezcla de reacción resultante a 95 °C durante 4 h. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se neutralizó con ácido clorhídrico al 36 % (12,6 g) y se filtró. Se lavó el residuo tres veces con una mezcla de acetona/agua 80:20 y finalmente se deshidrató con acetona. Se secó el polímero deshidratado en una secadora de lecho fluido a 50 °C durante 0,5 h.

25 Datos analíticos tras la diálisis: Humedad – 2,06 %; Cenizas (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) - 0,55 %; nitrógeno - 0,132 %; grado de sustitución de CPPPZ = 0,016.

#### EJEMPLO 6

##### 30 Preparación de hidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente dibencilaminoetilada (DBAE-HMHEC)

Se repitió el ejemplo 5 utilizando 4 g de clorhidrato de N-(2-cloroetil)dibencilamina como reactivo de aminación.

35 Datos analíticos tras la diálisis: Humedad – 5,86 %; Nitrógeno - 0,088%; grado de sustitución CPPPZ = 0,016; grado de sustitución de dibencilaminoetilo - 0,022.

#### EJEMPLO 7

##### 40 Preparación de hidroxietil celulosa hidrofóbicamente modificada N-etil-N-fenil-aminoetilada (EPAE-HMHEC)

Se repitió el Ejemplo 5 utilizando N-(2-cloroetil)-N-etilamina como reactivo de aminación. Los reactivos utilizados fueron:

- 45 a) Natrosol® Plus HMHEC (Grado 330) - 100 g  
 b) Alcohol t-butílico - 450 g  
 c) Hidróxido sódico - 5 g  
 d) Agua - 30 g  
 f) Cloruro de N-Etil-N-fenilaminoetilo – 2,48 g  
 50 g) Ácido clorhídrico -936%) – 11,3 g

Datos analíticos tras la diálisis: Humedad – 2,88 %; Cenizas (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) - 0,72%; Nitrógeno - 0,053%; grado de sustitución de N-etil-N-fenilaminoetilo - 0,012 022.

#### EJEMPLO 8

##### 55 Preparación de hidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente dietilaminoetilada (DEAE-HMHEC)

Se repitió el Ejemplo 5 utilizando clorhidrato de cloruro de N,N-dietilaminoetilo como reactivo de aminación. Los reactivos utilizados fueron:

- 60 a) Natrosol® Plus HMHEC (Grado 330) - 100 g  
 b) Alcohol t-butílico - 450 g  
 c) Hidróxido sódico - 6 g  
 d) Agua - 30 g  
 65 e) Clorhidrato de cloruro de N, N-Dietilaminoetilo - 2 g  
 f) Agua - 30 g

f) Ácido clorhídrico -936%) – 11,3 g

Datos analíticos tras la diálisis: Humedad – 1,79 %; Cenizas (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – 1,02 %; Nitrógeno - 0,026 %; sustitución de dietilaminoetilo - 0,006

5

### EJEMPLO 9

#### Preparación de hidroxipropilcelulosa dietilaminoetilada (DEAE-HPC)

10 Se añadió a una mezcla de alcohol t-butílico (160 g), n-heptano (720 g), agua (50 g) e hidróxido sódico (26 g) en un reactor Chemco Extranier PHV celulosa (84 g, peso "como tal"). Se mezcló la suspensión espesa de celulosa resultante a temperatura ambiente durante 1 hora en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió a través de la puerta del reactor clorhidrato de cloruro de N, N-dietilaminoetilo (40 g). Se cerró el reactor y se añadió óxido de propileno (240 g). Se calentó la mezcla de reacción resultante a 75 °C durante 2 h, a 85 °C durante 1 h y a 95 °C durante 3 h en una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

15

Se filtró la mezcla de reacción por succión y se lavó el residuo con agua en ebullición a un pH ~8,5. Se secó la torta filtrada húmeda en una secadora de lecho fluido a 90 °C durante 1 h.

20 Análisis: Sustitución molar de hidroxipropilo - 3,8; Nitrógeno - 0,86%; grado de sustitución de dietilaminoetilo - 0,24; viscosidad de Brookfield de solución 1% a 25 °C a 30 rpm utilizando un huso de nº 4 - 440 cps.

### EJEMPLO 10

#### Preparación de 2-morfolinoetil hidroxipropilcelulosa

Se repitió el Ejemplo 5 utilizando 43 g de clorhidrato de 4-(2-cloroetil)morfolina.

30 Análisis: Sustitución molar de hidroxipropilo – 4,25; Nitrógeno - 0,96%; grado de sustitución 2-morfolinoetilo - 0,33; Viscosidad de Brookfield de solución al 1 % a 25 °C a 30 rpm utilizando un huso nº 4 - 285 cps.

### EJEMPLO 11

#### Preparación de polietilen glicol dietilaminoetilado

35

Se introdujeron en un reactor de alto contenido en sólidos polietilen glicol (peso molecular -4000) (500 g), clorhidrato de cloruro de N,N-dietilaminoetilo (50 g) e hidróxido sódico (30 g). Se cerró herméticamente el reactor y se eliminó el oxígeno en el interior del reactor. Se calentó la mezcla de reacción resultante a 80 °C durante 2 h para obtener polietilen glicol dietilaminoetilado.

40

El espectro de <sup>1</sup>H RMN de la muestra confirmó el injerto de grupos dietilaminoetilo en los términos de la cadena del polietilen glicol.

### EJEMPLO 12

45

#### Preparación de poliactal-poliéter aminado que lleva centros de nitrógeno terciarios en la cadena principal

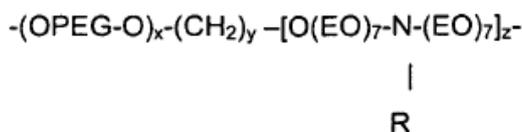
Se introdujeron en un reactor de alto contenido en sólidos polietilen glicol (peso molecular -4000) (500 g), Rhodameen T-15 (distribuido por Rhodia) (amina C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> que contiene aproximadamente 15 moles de óxido de etileno) (61 g) e hidróxido sódico (20,5 g). Se cerró herméticamente el reactor y se eliminó el oxígeno del interior del reactor. Se calentó la mezcla de reacción resultante a 75 °C durante 1 h. A continuación, se añadió dibromometano (40 g) al polietilen glicol alcalinizado fundido y se calentó la mezcla de reacción resultante a 80 °C durante 2 h para formar un copolímero de polietilen glicol aminado.

55

Análisis: Peso molecular de peso ponderado – 40.400; Polidispersidad – 2,12; contenido C<sub>16</sub> - 0,13 %; contenido C<sub>18</sub> - 0,21 %.

El copolímero de polietilen glicol aminado fue hidrosoluble.

60 El espectro de <sup>1</sup>H RMN de la muestra confirmó la incorporación de Rhodameen T-15 en la cadena principal del copolímero. Tenía la siguiente estructura:



R = C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub> e

## 5 EJEMPLO 13

### Polímeros aminados en las formulaciones de champú modelo

10 Se evaluaron tres polímeros aminados (DEAE-guar) producidos en el Ejemplo 12 en formulaciones de champú modelo que contenían laureth sulfato sódico (SLS; que contenía 2 moles de óxido de etileno) (12 %), cocamidopropil betaína (2%), lauril sulfato sódico (SLS) (6 %), cloruro sódico (1 %) y silicona (dispersión acuosa al 50 % de Dimethicanol, distribuido por Dow Corning) (1,5 %). La cantidad de polímero aminado utilizada en la formulación fue 0,2 %. El pH del champú fue 5,4-5,8.

### 15 Prueba de peinado

Las mediciones del peinado en húmedo fueron realizadas en un instrumento Instron utilizando mechones de cabello castaño virgen que habían sido tratados con DEAE-guar como polímero acondicionador.

20 Se midió el trabajo necesario para peinar un mechón tras el tratamiento con un acondicionador como gramos de fuerza por la distancia por gramo de mechón (gf-mm/g).

25 Se midió el trabajo requerido para peinar el cabello húmedo después del tratamiento de los mechones de cabello con composiciones acondicionadoras. También se midió la cantidad de silicona depositada en el cabello junto con distintos polímeros aminados. En la Tabla 1 se muestran los resultados.

Tabla 1

Datos de energía de peinado en húmedo y depósito de silicio para gomas guar aminadas			
Designación	Polímero acondicionador utilizado en la fórmula de champú	Trabajo de peinado en húmedo para cabello castaño virgen (gf-mm/g)	Depósitos de silicio en cabello castaño virgen (ppm)
Experimento de control	Sin uso de polímero	5485	<10
Guar catiónica comercial	N-Hance 3270 Guar catiónica <sup>a</sup>	4266	40
"	Jaguar C-17 Guar catiónica <sup>b</sup>	2588	96
12-A (Comparativo)	Guar catiónica experimental <sup>c</sup>	2901	86
12-B	DEAE Guar <sup>d</sup>	2483	230
12-C	DEAE Guar <sup>e</sup>	2441	579
12-D	DEAE guar catiónica modificada <sup>f</sup>	2654	581

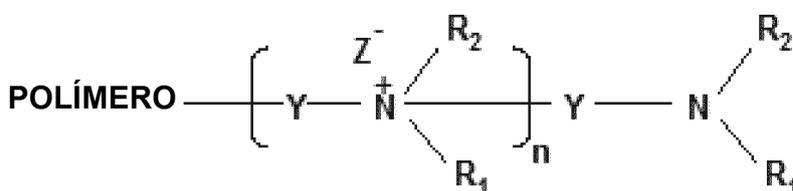
<sup>a</sup>N-Hance 3270 guar catiónica = Una guar catiónica comercial (grado de sustitución catiónica - 0,12 a 0,15), distribuida por Hercules Incorporated, filial de Ashland, Inc.  
<sup>b</sup>Jaguar guar catiónica de C<sub>17</sub> = Una guar catiónica comercial (grado de sustitución catiónica - 0,2 a 0,25) distribuida por Rhodia.  
<sup>c</sup>Guar catiónica experimental; Grado de sustitución catiónica (DS) - 0,34  
<sup>d</sup>DEAE sustitución molar (MS) = 0,28  
<sup>e</sup>DEAE sustitución molar (MS) = 0,34  
<sup>f</sup>DEAE sustitución molar (MS) = 0,33; grado de sustitución catiónica (DS) = 0,16

30 Tal como se puede deducir de la Tabla 1, DEAE-guar como polímeros acondicionadores redujeron significativamente el trabajo del peinado en húmedo para el cabello castaño virgen. El menor trabajo de peinado guarda una coherencia con la cantidad de silicona depositada en el cabello. Cuanto mayor es la cantidad de silicona depositada sobre el cabello, menor es el trabajo de peinado en húmedo. Se midió la cantidad de silicona depositada sobre el cabello como la cantidad de silicio elemental (Si) depositado sobre el cabello y se expresó en ppm (partes por millón).

35

## REIVINDICACIONES

1. Una composición para la higiene personal acuosa que comprende un acondicionador y un polímero funcionalizado con un grupo que contiene amino, donde el grupo que contiene amino está pendiente y el polímero funcionalizado con el grupo que contiene amino tiene la siguiente estructura:



Estructura (I)

10 donde el polímero comprende un poligalactomanano que tiene una pluralidad de grupos hidroxilo, donde al menos uno de los grupos hidroxilo reacciona para formar un enlace de oxígeno con Y del grupo que contiene amino, y donde el poligalactomanano tiene grupos silanol (-Si-OH) o silanolato (-Si-O-Na<sup>+</sup>); donde:

15 Y es una fracción alquileo bivalente o una fracción alquileo bivalente sustituida,  
 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> o alquil(arilo) C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>;  
 n es un número entero entre 1 y 10, y  
 Z<sup>-</sup> es un contraión, y  
 donde el acondicionador comprende una silicona.

20 2. La composición para higiene personal acuosa de la reivindicación 1, donde la silicona se selecciona del grupo que consiste en poliorganosiloxanos, copolíoles de poliorganosiloxano poliéter, amodimeticonas y materiales catiónicos de polidimetilsiloxano.

25 3. La composición para higiene personal acuosa de la reivindicación 2, donde la silicona contiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en amino, amonio, hidroxilo, epoxi y polialquilen glicoles.

30 4. La composición para higiene personal acuosa de la reivindicación 1, donde la composición para higiene personal acuosa comprende además al menos un ingrediente adicional seleccionado del grupo que consiste en tensioactivo, modificador de la reología, agente de formación de espuma, agente emulsionante, colorante, fragancia, conservante, agente antimicrobiano, agente de desteñido, agente lubricante, un agente de viscosidad, agente deslizante, opacificante, sales y mezclas de los mismos.

35 5. La composición para higiene personal acuosa de la reivindicación 1, donde el poligalactomanano se selecciona del grupo que consiste en goma fenugreek, goma guar, goma tara, goma de garrofín y goma cassia.

6. La composición para higiene personal acuosa de la reivindicación 5, donde el poligalactomanano comprende guar.

40 7. La composición para higiene personal acuosa de la reivindicación 1, donde Z<sup>-</sup> comprende un anión simple, un oxoanión o un anión de un ácido orgánico.

8. La composición para higiene personal acuosa de la reivindicación 1, donde la composición comprende además un polímero catiónico.

45 9. La composición para higiene personal acuosa de la reivindicación 8, donde el polímero catiónico se selecciona del grupo que consiste en hidroxietilcelulosa catiónica, hidroxietilcelulosa catiónica modificada hidrofóticamente, almidones catiónicos, poligalactomananos catiónicos, poligalactomananos hidroxialquilados y cloruro de dialildimetilamonio catiónico.

50 10. La composición para higiene personal acuosa de la reivindicación 9, donde el polímero catiónico comprende poligalactomananos catiónicos.

11. La composición para higiene personal acuosa de la reivindicación 10, donde el poligalactomanano catiónico comprende guar catiónica.

55 12. La composición para higiene personal acuosa de la reivindicación 1, donde n es un número entero entre 1 y 5.