



JUL 1963

289608

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN FIJADOR ESTABLE EN LA HUMEDAD", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se conoce el empleo de agentes auxiliares para el peinado, que mantienen el cabello en un peinado deseado.

5. Para esto se puede introducir sobre el cabello peinado y seco una sustancia que forma película, que tiene como consecuencia una acción de solidificación sobre el cabello. Este agente, llamado también loca para el ca-



289608

bello, se lleva de preferencia sobre el cabello en forma de preparados de rociado por aerosol. Con ello se forma, según las dosis del preparado de rociado aplicado, particularmente sobre la parte externa una capa de laca más o menos gruesa, que sobre la base de su solidez interior

5. solidifica y entiesa el cabello aislado.

Por otra parte, también se conocen agentes auxiliares, que se introducen en forma de preparaciones acuosas sobre el cabello húmedo. Luego se sitúa el cabello en la

10. forma deseada mediante arrollamiento y seguidamente se seca. Para este procedimiento se impregna el cabello húmedo con el agente, que usualmente se llama agente fijador, de forma que todo el cabello, tras el secado, se reviste totalmente con una película muy delgada.

Los cabellos tratados de tal manera no parecen tiesos, como ocurre generalmente al utilizar preparados rociables, muestran un toque suave y se fijan en la forma deseada.

15.

Por la descripción de patente alemana 1.084.440 se conoce introducir un agente auxiliar para el peinado, que contiene un polimerizado básico, apto para formar sal, por ejemplo, el cloruro de homopolimerizado, de la 2-vinil-5-metil-piridina y del dietilaminoetiléster del ácido acrílico.

20.

Sin embargo, estas sales forman tras el secado a temperatura ambiente, películas solubles en agua. Su

25.



289608

- utilización en fijadores da por resultado un apresto que solidifica sobre el cabello, sin embargo a consecuencia de la solubilidad en agua no es estable en la humedad, y el cabello con ello tratado no puede ordenarse más en la forma original mediante arrollamiento renovado.
- 5.

- Ahora se ha observado, que ciertas sales solubles en agua de copolímeros básicos, obtenidos mediante adición lineal se convierten en un estado insensible o bien insoluble al agua, unicamente mediante secado a temperaturas entre 18 y 60°C. Cabellos, tratados con estas sales, tienen la ventaja que no efectúan ninguna disolución del apresto por la lluvia o atmósfera húmeda.
- 10.

- Si los cabellos tratados con el fijador, de acuerdo con la invención se exponen a la humedad, se sienta de nuevo en la forma deseada y se seca, se obtiene por otra parte un peinado en forma estable. Con fijadores conocidos, que están compuestos a base de dextrinas, tragacanto, polimerizados de ácido acrílico, polivinilpirrolidona, etc., no obtienen esta acción, ya que se elimina con agua o bajo la acción de atmósfera húmeda. Aun cuando los fijadores, de acuerdo con la invención, son estables en la humedad, se pueden eliminar facilmente por lavado con un champú para el cabello.
- 15.
- 20.

25. El copolimerizado básico establecido de acuerdo con la invención, debe estar compuesto, de forma que cumpla



283608

las condiciones esenciales, a saber, la solubilidad en agua mediante formación de sal y la formación de una película insoluble en agua mediante secado a 18-60°C de la solución acuosa.

5. El objeto de la presente invención es un fijador estable en la humedad en forma de soluciones acuosas o acuoso-alcohólicas para la fijación de los cabellos situados en estado húmedo, caracterizado porque la solución contiene en una dosis de 0,5 a 5% una sal soluble,
10. por lo menos en solución acuoso-alcohólica, de un ácido débil inorgánico u orgánico y de un copolimerizado básico, formador de película, en la que el copolimerizado contiene una parte de un compuesto monómero, básico, que posee un átomo de nitrógeno terciario, que, tras
15. secado de los cabellos a temperaturas entre 18 y 60°C, origina una película insoluble en agua. Además, la invención se refiere a un procedimiento para ondular al agua con solidez elevada, particularmente en presencia de atmósfera húmeda, caracterizado porque se impregna el
20. cabello húmedo con una solución acuosa o acuoso-alcohólica, que contiene en una concentración de 0,5 a 5% una sal, soluble por lo menos en solución acuoso-alcohólica, de un ácido débil, inorgánico u orgánico y de un copolimerizado básico, formador de película, en el que el copolimerizado contiene una parte de un compuesto monómero,
- 25.



289608

básico, que posee un átomo de nitrógeno terciario, que, tras el secado del cabello, origina una película insoluble en agua, después de lo cual el cabello impregnado se inmoviliza en la ordenación deseada y se seca a temperaturas de 20 a 60°C, de preferencia entre 30 y 50°C.

5. Bajo solubilidad al agua de las sales es de comprender, que sean solubles a temperaturas de 15 a 25°C, y a concentraciones de hasta el 20% en peso en agua o en una mezcla acuoso-alcohólica de 2 partes en peso de etanol y por lo menos 8 partes de agua. Si la parte del componente básico formador de sal aumenta, las películas no se convierten mediante el proceso de secado en el estado insoluble en agua, si decrece no se obtienen sales solubles en agua. El especialista puede comprobar mediante simple ensayo, donde llegan los límites de las dosis a utilizar en componente básico, a fin de que se realice la solubilidad al agua deseada de las sales y la formación de la película exigida insoluble en agua.

10. Además, la solubilidad al agua de las sales y la formación de la película insoluble en agua depende de la clase y dosis de los comonomeros no-básicos. Por ejemplo pueden mantenerse más bajas al utilizar acrilamida o sus alquilacrilamidas N-substituidas en la porción del componente básico que al utilizar ésteres de ácido acrí-

25.



289608

- lico o metacrílico. Si la preparación de copolimerizados con las propiedades deseadas, depende aquí de varios factores, que influyen mutuamente entre sí, tampoco es posible formar una regla exacta para todos los casos. Para el caso, en que como componente básico, se coloque una amida del ácido N,N-dialquilaminoalquilacrílico, no se utiliza por lo general más del 30% en peso, ni menos del 5%. En caso de utilizar un éster del ácido N,N-dialquilaminoalquilmetacrílico se coloca el 50% en peso y más a consecuencia de la menor propiedad de solubilidad en agua.

- Como ácidos, que son adecuados para la formación de sal, pueden entrar en consideración, ácidos débiles inorgánicos u orgánicos, es decir ácidos, cuya constante de disociación es menor de 10^{-3} . Son de citar el ácido bórico, el ácido carbónico, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico y el ácido láctico.

- En especial, se utilizan ventajosamente ácidos fácilmente volátiles, como ácido carbónico, ácido fórmico y ácido acético.

- El exámen de las sales, respecto a su aptitud para formar películas insolubles en agua se realiza de forma que se vierte la solución acuosa sobre una placa de vidrio y se deja evaporar a 18-25°C. Seguidamente se seca la película durante una hora a 45°C. (espesor de ca-



289608

pa 20 micras aproximadamente). Las películas se recubren luego con agua durante 60 minutos y desde 18 a 25°C, después de lo cual se comprueba la descomposición o bien estabilidad.

5. Por lo general, los fijadores contienen las sales descritas en una concentración del 0,5 al 5% de preferencia del 0,75 al 2% en peso. El disolvente puede ser agua, o consta de preferencia de una mezcla de alcohol y agua, ya que el alcohol activa la evaporación o secado. La preparación acuosa, que se utiliza como fijador, puede contener usualmente además del o de los disolventes y la sal del copolimerizado básico, los aditivos auxiliares usuales, como perfumes, plastificantes, acelerantes de volatilización, etc., Por esto se citan como ejemplos monoalcoholes superiores con 6 a 18 átomos de C, alcoholes polivalentes como etilenglicol y polietilenglicoles, productos de condensación de óxido de etileno con compuestos con átomos de hidrógeno activo, así como carbamidas, como urea, etilenourea y biuret.
- 10.
- 15.
20. El fijador consta de preferencia de 0,75-2% de sal de copolimerizado básico, 0,5-3% de aditivos auxiliares, 5-20% de etanol y 95-75% de agua. La preparación de las sales y los copolimerizados básicos es conocida. Las sales pueden obtenerse a partir de bases libres mediante adición de la dosis calculada de ácido.
- 25.



289608

Como compuestos básicos polimerizables con por lo menos un átomo de nitrógeno terciario en la molécula, pueden entrar en consideración particularmente representantes de las clases de compuestos siguientes:

5.

a) amidas básicas o ésteres de ácidos di- o monocarboxílicos alifáticos, alfa,beta-etilénico insaturados con 3 a 5 átomos de carbono.

10.

b) éteres vinílicos básicos.

15.

Para la preparación de los copolimerizados son adecuados como especialmente buenos los representantes de la clase de compuestos a) y de estos, las amidas básicas de ácidos monocarboxílicos alifáticos, alfa,beta-insaturados y polimerizables que muestran un átomo de nitrógeno terciario en la parte amida de la molécula.

20.

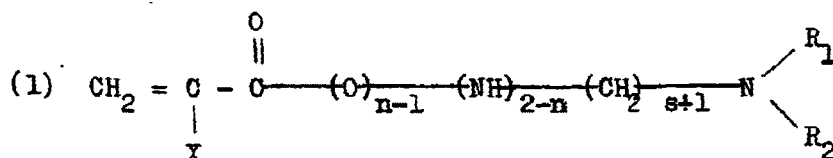
Las amidas básicas y ésteres se derivan de un ácido alfa,beta-insaturado de la serie del ácido acrílico, es decir de homólogos del ácido acrílico, como ácido metacrílico y crotónico, y de los ácidos dicarboxílicos correspondientes, como ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico.



289608

Las amidas básicas y ésteres de los ácidos monocarboxílicos corresponden de preferencia a la fórmula general

5.



10.

en la que

X es hidrógeno o el grupo metilo,

n y s son cada una el número 1 o 2, y

15.

R_1 y R_2 son cada una un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

R_1 y R_2 , pueden estar asimismo enlazadas a un anillo heterocíclico. La fórmula se halla para el caso de $n=1$ para una amida de un ácido copolimerizable y para el caso de $n=2$ para un éster correspondiente.

20.

Se citan como ejemplos de amidas básicas de la fórmula (1):

25.

gamma-dietilaminopropilamida del ácido acrílico,
gamma-dimetilaminopropilamida del ácido metacrílico,



289608

beta-dietilaminoetilamida del ácido metacrílico,
beta-dimetilaminoetilamida del ácido acrílico,
beta-N-morfolinoetilamida del ácido acrílico, y
beta-pirrolidino-etilamida del ácido acrílico,

5.

Se citan como ejemplos de ésteres básicos de la fórmula (1):

- beta-dietilamino-etiléster del ácido acrílico,
10. beta-dimetilamino-etiléster del ácido acrílico,
gamma-dietilamino-propiléster del ácido metacrílico,
gamma-di-n-butylaminopropiléster del ácido acrílico.

- Además como compuestos pertenecientes a la clase
15. de compuestos a) son de citar las amidas básicas o ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos alfa,beta-insaturados.

- Ejemplos de tales amidas básicas o ésteres son
la gamma-dimetilaminopropilamida del ácido maleico,
20. la di- $\overline{\text{gamma-dimetilaminopropil}}$ -amida del ácido fumárico
y el di- $\overline{\text{beta-dietilaminoetil}}$ -éster del ácido fumárico.

- Como ejemplos de los éteres vinílicos básicos mencionados en b), se citan éteres vinílicos con átomos de nitrógeno terciario. Se citan en especial el beta-dietil-
25. aminoetil-viniléter, el beta-di-m-butylaminoetil-viniléter,



283608

el beta-morfolinoetil-viniléter y el 4-dimetilaminofenil-
-(1)-metil-viniléter.

La preparación de los monómeros básicos utilizados
de acuerdo con la invención es conocida y no se reivindi-

5. ca.

La polimerización se pueden realizar en solución o
en emulsión, para lo cual llegan a aplicarse cantidades
usualmente aceptables en la técnica de la polimerización.
La polimerización se realiza de preferencia en solución.

10. La preparación de los copolimerizados básicos puede rea-
lizarse según el procedimiento que se describe en las pa-
tentes suizas N° 358.589 y 359.932.

Para la transformación de los polimerizados bási-
cos en las sales se concentra la solución del polimeriza-
15. do mediante destilación del disolvente, después de lo
cual se añade convenientemente la dosis calculada de
ácido y luego se diluye con agua. En el caso de la pre-
paración del carbonato se libera del disolvente y en la
solución diluida con agua se hace pasar bajo enfriado
20. por hielo, anhídrido carbónico.

Como monómeros, con los que se copolimerizan los
monómeros básicos, pueden entrar en consideración, com-
puestos no básicos, que asimismo contienen un doble en-
lace carbono-carbono, en especial un $H_2 = C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ grupo

25.



289608

- particularmente ésteres vinílicos de ácidos orgánicos, por ejemplo acetato vinílico, formiato vinílico, butirato vinílico, benzoato vinílico, compuestos vinilarílicos, como estirolo y estiroles sustituidos, compuestos de la serie del ácido acrílico, como ésteres de ácido acrílico y alcoholes o fenoles con 1 a 12 átomos de carbono, y que no contienen grupos amino terciarios, por ejemplo acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de dodecilo, el nitrilo del ácido acrílico o la amida del ácido acrílico y sus derivados sustituidos en el nitrógeno de la amida, como N,N-dietilacrilamida, N,N-di-oxietilacrilamida, N-n-propilacrilamida, N-terci-butilacrilamida, N,N-di-n-butilacrilamida y hexametilmelaminotriacrilamida, y además derivados análogos del ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido crotonico, ácido maleico o ácido fumárico. Además pueden utilizarse ésteres vinílicos polimerizables, como viniletiléter. De preferencia se emplean derivados del ácido acrílico y metacrílico (que no contienen átomos de nitrógeno básicos), y entre estos, en especial los ésteres con alcoholes alifáticos o las amidas N-monosustituidas, a las cuales está enlazado un sustituyente alifático en el átomo de nitrógeno de la amida con un átomo de carbono secundario o terciario. Son particularmente adecuados mezclas de polimerizados ternarios, que contienen como componente formador de película del 30 al 50% de un éster del ácido acrílico
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



289608

- o metacrílico y un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, como componente de consolidación y formador de brillo, del 30 al 50% de una acrilamida N-mono- o N,N-di-alquilo sustituida, cuyos sustituyentes muestran cada uno de 2 a 4 átomos de carbono, y como componente formador de sal de 5 a 20% de una amida del ácido N,N-di-(C₂-C₃)alquilamino-(C₂-C₃)-alquilacrílico.

En los ejemplos siguientes, los porcentajes significan tantos por ciento sobre el peso.

10.

EJEMPLO 1.

- En un matraz de dos litros con agitador, provisto de refrigerador a reflujo y termómetro se disuelven a temperatura ambiente 160 partes de acrilato de etilo, 200 partes de N-tercibutilacrilamida, 40 partes de N,N-diethylaminopropilacrilamida en 320 partes de alcohol etílico absoluto. Luego se enjuaga el matraz con nitrógeno y seguidamente se calienta hasta el punto de ebullición del alcohol. Después se adicionan 0,4 partes de azodisobutironitrilo y se repite todavía la misma adición cuatro veces a distancias de una hora cada vez. La polimerización se realiza bajo escasa reacción exotérmica. Una hora después de la última adición de catalizador se enfría a temperatura ambiente.

25.



283608

Se obtienen 710 partes de una solución de resina de baja viscosidad, incolora y clara, que muestra un contenido seco del 56%, que casi corresponde a un rendimiento del 100%.

5. A la solución de resina se adicionan 14,5 partes de ácido acético (100%), después de lo cual se dejan afluir cuidadosamente 1265 partes de agua desionizada. La solución opalina, ligeramente viscosa, con ello originada se filtra mediante un filtro por decantación.

10. Se obtienen unas 2000 partes con un contenido seco del 20,5%; el pH asciende a 5,5.

La solución se seca en el aire sobre una placa de cristal para formar una película transparente e incolora que tras 72 horas de almacenamiento a 18°C, es todavía totalmente insoluble después de 60 minutos bajo la acción del agua y a esta temperatura.

15.

EJEMPLO 2.

20. Se prepara un fijador bajo utilización de la siguiente sal que muestra la composición indicada a continuación:

1,25 % sal de un copolimerizado según número 1-14

0,4 % hexanol

25.



- 15 -

289608

- 0,1% urea
0,6% producto de condensación de un mol de alcohol estearílico y 25 moles de óxido de etileno
5. 10 % alcohol
resto hasta el 100% agua.

Las sales corresponden a los productos siguientes:

10. 1. Sal formiato de copolimerizado a base de 40% de acrilato etílico, 55% de N-tercibutilacrilamida y 5% de N,N-dietilaminometacrilato.
15. 2. Sal acetato del copolimerizado a base de 90% de acrilato etílico y 10% de N,N-dietilaminopropilacrilamida.
20. 3. Sal acetato del copolimerizado a base de 50% de acrilato etílico, 40% de N-tercibutilacrilamida y 10% de N,N-dietilaminopropilacrilamida.
25. 4. Sal acetato del copolimerizado a base de 80% de acrilato etílico, 10% de N-tercibutilacrilamida y 10% de N,N-dietilaminopropilacrilamida.



283608

- 5. Sal propionato del copolimerizado a base del 80% de acrilato etílico, y 20% de N,N-dietilaminopropilacrilamida.

- 5. 6. Sal acetato del copolimerizado a base del 40% de acrilato etílico, 50% de N,N-di-n-butilacrilamida y 10% de N,N-dietilaminopropilacrilamida.

- 10. 7. Sal carbonato del copolimerizado a base de 85% de acrilato n-butílico y 15% de N,N-dimetilaminoetilacrilamida.

- 15. 8. Sal borato del copolimerizado a base del 70% de acrilato metílico y 30% de N,N-dietilaminopropilacrilamida.

- 20. 9. Sal de lactato del copolimerizado a base de 30% de acrilato etílico, 10% de acrilato laurílico, 40% de N,N-dietilacrilamida y 20% de N,N-dietilaminoetilacrilamida.

- 25. 10. Sal de acetato del copolimerizado de base de 40% de metacrilato metílico, 40% de acrilato n-butílico y 20% de N,N-dietilaminopropilmetacrilamida.



289608

11. Sal de propionato de copolimerizado a base de 50% de acrilato metílico, 25% de acetato vinílico y 35% de dietilaminopropilviniléter.
5. 12. Sal de acetato del copolimerizado a base de 40% de acrilato etílico, 30% de N-tercibutilacrilamida y 30% de N,N-dietilaminoetilviniléter.
10. 13. Sal de formiato del copolimerizado a base de 30% de acrilato etílico, 20% de N-tercibutilacrilamida y 50% de metacrilato N,N-dietilaminoetílico.
15. 14. Sal de acetato del copolimerizado a base de 75% de acrilato etílico y 25% de amida del ácido di-(N,N-dimetilaminopropil)-fumárico.

El cabello se lava cuidadosamente y se seca solamente con una tohalla de forma que el cabello se encuentre todavía húmedo. Después de lo cual se aplican 10-30 cc de fijador bajo buena humectación del cabello. El cabello se lleva en la forma deseada, de preferencia mediante arrollado y se seca en presencia de aire caliente hasta 40°C. En todos los catorce se obtiene ondulados al



- 18 -

289608

agua, que muestran un apresto estable en atmósfera húmeda.
Los cabellos pueden situarse de nuevo en estado húmedo
y sin tratamiento suplementario, con lo que se obtiene un
peinado permanente.

= . =



N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 8028/62 del 4 de julio de 1962 y Nº 7130/63 del 6 de junio de 1963, existiendo en ambas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la preparación de un fijador estable en la humedad, en forma de soluciones acuosas o acuoso-alcohólicas para la fijación de los cabellos situados en estado húmedo, caracterizado porque contiene la solución en una dosis de 0,5 a 5% una sal soluble por lo menos en solución acuoso-alcohólica, a base de un ácido débil inorgánico u orgánico y un copolimerizado básico, formador de película, para lo cual el copolimerizado contiene por una parte un compuesto monómero básico, que posee un átomo de nitrógeno terciario, de forma que se origina una película insoluble en agua tras el secado del cabello a temperaturas entre 18 y 60°C.

10.

15.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado, porque contiene una sal del ácido carbónico, fórmico o acético.

20.



2 8 9 6 0 8

3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado, porque el copolimerizado básico consta de una porción polímera de (1) amidas básicas o ésteres de un ácido de la serie del ácido acrílico, que muestran un átomo básico de nitrógeno terciario en la parte amídica o bien estérica de la molécula, y de (2) ésteres de un ácido de la serie del ácido acrílico y de un alcohol.

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado, porque el copolimerizado básico consta de una porción polímera de (1) amidas básicas o ésteres de un ácido de la serie del ácido acrílico, que muestra un átomo de nitrógeno terciario, básico en la parte amídica o bien estérica de la molécula, de (2) ésteres de un ácido de la serie del ácido acrílico y un alcohol y de (3) acrilamidas N-mono o N,N-disustituidas.

5. Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque el copolimerizado consta del 30 al 50% del etiléster del ácido acrílico, del 30 al 50% de N-tercibutilacrilamida y del 5 al 20% de dietilamino-propilacrilamida.

6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, en el que para la preparación de ondulados al agua con estabilidad elevada, particularmente en presencia de atmós-



= 21 =

289608

5. fera húmeda, se caracteriza porque el cabello húmedo se impregna con una solución acuosa o acuoso-alcohólica, que contiene en una concentración de 0,5 a 5% una sal soluble en solución acuoso-alcohólica de un ácido débil inorgánico u orgánico y de un copolimerizado básico, formador de película, para lo cual el copolimerizado contiene por una parte un compuesto monómero, básico que posee un átomo de nitrógeno terciario, de forma que se origina una película insoluble en agua después del secado del cabello, y de forma que el cabello impregnado se fija en la ordenación deseada y se seca a temperaturas de preferencia entre 30 y 50°C.

7. Procedimiento para la preparación de un fijador estable en la humedad.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 21 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 de julio de 1963.

p. a.

JANRE ISEPN MIRALLES

P.F.