

379573

22 DIC 1970



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION	
CLASE <u>A61</u>	<u>A45</u>
SUBCLASE <u>K</u>	<u>d</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

entidad / ~~corporacion~~ norteamericana

con domicilio en 300 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de America

por: "UN METODO PARA PRODUCIR CABELLO EN UNA CONFIGURACION FISICA DESEADA"

(Clase Internacional A61k A45d)



La presente invención se refiere en general al tratamiento de substratos conteniendo queratina y en particular a la creación de un nuevo procedimiento para producir una configuración física deseada al cabello.

5 Los procedimientos para la modificación de substancias que contienen queratina tales como los asociados con el tratamiento del cabello humano para propósitos de ondulación permanente, acondicionamiento, etc., así como el tratamiento de materiales queratinosos fibrosos con pro-
10 pósitos de modificar una o más propiedades de tal material de acuerdo con requerimientos predeterminados, son bien conocidos en la técnica, estando extensivamente descritos en la bibliografía publicada, tanto en patentes como en otras cosas. Por lo tanto, y haciendo referencia a la ondulación
15 permanente del cabello humano, el procedimiento convencional invariablemente implica un tratamiento inicial de impregnación del cabello con un agente reductor apropiado, y/o modificación física del cabello que es realizada después mediante el uso de un agente oxidante apropiado. Los
20 diversos materiales y soluciones del tratamiento necesarios para la ejecución de tales técnicas, son bien conocidos en la técnica, estando comercialmente disponibles en una amplia diversidad de formas. A pesar de que gozan de una aceptación comercial amplia, los métodos para acondi-
25 cionar el cabello del tipo descrito con anterioridad se ha encontrado, sin embargo, que son en la práctica intolerablemente deficientes en uno o más aspectos importantes. Quizás la objeción principal se refiere a la falta de tal tratamiento de proporcionar una colocación final
30 del cabello que tenga la estabilidad requerida de reten-

379573

222-0-310
ción de la forma así como otras propiedades deseables tales como un nivel apropiado de higroscopicidad con el fin de preservar la flexibilidad del cabello mientras se evita el exceso de fragilidad, dureza, etc. Además, muchos de los procedimientos para tratar el cabello hasta ahora promulgados invariablemente rinden un producto para el cabello deficiente en lo que respecta a un nivel deseado de cuerpo, consistencia, brillo, etc. Además, las composiciones prescritas para su uso en tales tratamientos en muchos casos rinden depósitos de películas que carecen de adhesión y exhiben una tendencia altamente objetable a convertirse en escamas, secarse hasta dejar un depósito duro y/o decolorar el cabello, por lo tanto echando a perder cualquier posibilidad de comunicar la apariencia brillante deseada.

Otras desventajas encontradas que caracterizan las composiciones para acondicionar el cabello disponibles comercialmente al presente, se refieren a su tendencia a romper o afectar destructivamente de otra forma la integridad estructural de la fibra del cabello per se, por ejemplo, propiedades elásticas, propiedades de tracción, etc. Esto es por completo obviamente un materia de extrema importancia ya que debido a un daño de este tipo, ya sea irreparable o no, es invariablemente manifestado en esta forma de cabello opaco, sin vida, y altamente difícil de manejar. En otras ocasiones, se ha asegurado que las características subceptibilidad para el teñido es decir, receptibilidad para el tinte o afinidad de las fibras del cabello, es afectada adversamente por un tratamiento acondicionar del cabello dado.

Con referencia específica a la ondulación per-

379573



manente del cabello , o al contrario, al estirado del cabel
 llo, las composiciones y técnicas disponibles al presente
 requieren que el cabello sea tratado mientras está en la
 configuración física deseada. Así, por ejemplo, es necesari
 5 o el uso de rizadores durante las etapas de tratamiento
 químico del cabello por el hecho de que el tratamiento quí
 mico fija la configuración física. Una vez que es fijada la
 configuración del cabello presenta una forma relativamente
 estable y cualquier deseo de cambiar la configuración físic
 10 a requiere un tratamiento químico nuevo completo, es decir,
 ondulación permanente completa.

Como será manifiestamente claro, los requerimientos
 particulares de un tratamiento dado para acondicionar
 el cabello puede variar considerablemente, es decir, desde
 15 de tratamientos primordialmente adaptados para impartir bu
 cles, ondas, etc. al cabello, a tratamientos diseñados úni
 camente para efectuar cambios en una o más si tales propie
 dades como resistencia a la tracción, elasticidad, recepti
 vidad del tinte, consistencia, etc.

Como resultado de la situación anterior, una actividad
 industrial considerable se ha centrado alrededor
 de la investigación y desarrollo de métodos así como de
 composiciones para su uso en ello particular y beneficio-
 samente adaptadas para su uso en relación con la modifica
 25 ción intencional de no solamente las fibras del cabello,
 sino además, los substratos que contienen queratina de des
 cripciones variables incluyendo, por ejemplo, la lana.

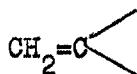
De acuerdo con el descubrimiento que forma la
 base de esta invención, se ha asegurado que una o más pro
 30 piedades de substratos queratinosos tales como la lana, ca

379573



bello y similares pueden ser modificadas de acuerdo con re-
querimientos predeterminados, por medio de un procedimien-
to que implica una secuencia particular de operaciones con
composiciones especificadas.

5 El alcance de la presente invención incluye la
creación de un procedimiento para modificar el substrato
queratinoso por asociación con ciertos compuestos monóme-
ros y después de ello colocación de dicho substrato en la
configuración física deseada. Una realización más específi-
10 ca comprende (1) tratar un substrato que contiene queratina
con un agente reductor capaz de reducir el disulfuro a sul-
fhidrilo, es decir, mercapto, siendo llevado a cabo dicho
tratamiento durante un tiempo suficiente para efectuar la
reducción de dicho substrato, (2) eliminar el residuo del
15 agente reductor de dicho substrato y (3) después de ello
tratar dicho substrato reducido con una solución oxidante
que comprende (a) un material catalizador de peróxido es
decir un iniciador capaz de liberar especies de radicales
libres en presencia de percaptano, siendo capaces dichas
20 especies radicales libres de iniciar la polimerización del
monómero de vinilo y (b) un compuesto de monómero de vini-
lo que contiene por lo menos un grupo de la fórmula



25 y capaz de experimentar polimerización en presencia de di-
cho iniciador de peróxido y después colocar el cabello en
cualquier forma física deseada por medio de mojado y seca-
do a fondo en la forma deseada.

La evidencia experimental indica que una reacción
30 de polimerización tiene lugar como resultado de un contac-



22 DIC 1970

to mutuo e íntimo del peróxido, iniciador, monómero de vi-
nilo y queratina reducida, proporcionando la última un ele-
vado grado de propagación de lugares "activos" en forma de
disulfuros reducidos, es decir, grupos de mercapto o sulfhi-
5 drilo. Como se podrá apreciar, los enlaces de disulfuro pre-
sentes en las sustancias que contienen queratina represen-
tadas por cabello, lana, etc., comprenden grupos reducibles
que son capaces de conversión en sulfhidrilo en presencia
de agentes reductores relativamente fuertes tales como áci-
10 do tioglicólico. Los grupos sulfhidrilo así creados como re-
sultado del tratamiento de reducción exhiben una tendencia
pronunciada a inter reaccionar con los compuestos iniciado-
res de peróxido con las correspondientes especies de radi-
cales libres de generación in situ proporcionando las últi-
15 mas medios para iniciar la polimerización de los monómeros
del tipo de vinilo. Por lo tanto, la porción predominante
de la iniciación de polimerización de monómero de vinilo
así como la propagación está confinada al polímero de re-
ducción, el cual está unido a la fibra del cabello o de la
20 lana, de cualquier forma en que ocurra, es realmente inte-
gra tanto en un sentido químico como físico, con tal fibra.

Se reconoce, desde luego, de que se ha propuesto
previamente tratar substratos queratinosos, tales como la-
na, con una solución de monómero en presencia de un siste-
25 ma de catalizador redox capaz de liberar radicales libres
bajo las condiciones del tratamiento, funcionando tal tra-
tamiento significativamente para comunicar al substrato una
o más propiedades deseables. Sin embargo, la presente in-
vención difiere críticamente de la metodología de la téc-
30 nica anterior en varios aspectos vitales.

379573

22010.13



Así, la práctica eficaz de las técnicas antes descritas requerían como un imperativo crítico de que el tratamiento de reducción fuera suficiente para lograr la reducción substancial del substrato de queratina, es decir, que el grado de conversión de los enlaces de disulfuro en los grupos mecaptano sea tal que permita la modificación deseada del substrato de queratina con tratamiento subsiguientes con soluciones oxidantes. Lo anterior debe diferenciarse de aquellos tratamientos convencionales en la técnica y los cuales proporcionan impregnación simple de la fibra del cabello con el agente reductor. De acuerdo con los métodos últimos, nada se obtiene en la que respecta a la reducción química del substrato de queratina, siendo diseñado tal tratamiento solamente con el propósito de depositar sobre dicho substrato suficiente agente reductor para reaccionar con una solución oxidante subsiguientemente aplicada. Correspondientemente el substrato de queratina permanece substancialmente no afectado, por lo menos en un sentido químico, por la solución reductora, sirviendo la queratina principalmente como conductor. Así, cuando se procede de acuerdo con tales métodos, la solución de monómero que contiene el catalizador, introducida en una etapa posterior en el procedimiento, reacciona con el agente reductor per se, de modo que se diferencie de la substancia queratinosa, estando confinada la reacción de oxidación-reducción a aquellas porciones del substrato que contienen la solución reductora previamente depositada. En contraposición, el tratamiento inicial de reducción creado por la presente invención, da como resultado una modificación química del substrato queratinoso, es decir, re-

379573

22 Dic.



ducción de disulfuro a mercaptano. Así, el substrato por
si mismo ya sea cabello, lana, etc. actúa como componente
de agente reductor del sistema catalítico redox que libera
radicales, siendo activado el sistema catalítico por la adi
5 ción subsiguiente de la solución oxidante. Con el fin de
asegurar tal condición es imperativo cuando se procede de
acuerdo con el método descrito arriba que una etapa de acla
rado sea interpuesta entre las etapas de reducción y oxida
ción con el fin de llevar a un mínimo cualquier posibilidad
10 de que el agente reductor permanezca, como tal, en el subs
trato que es, tratado. La importancia de la operación de
aclarado como una etapa crítica en la secuencia del proce
dimiento creado aquí se hará rápidamente aparente con re
ferencia a la siguiente discusión. Como se reconocerá, los
15 agentes reductores cuando se aplican, tenderán a emparar
el total del volumen ocupado por el substrato de queratina.
Por lo tanto, con referencia al cabello, la solución
reductora se depositará en gran extensión en el espacio li
bre o intersticios entre las fibras del cabello individua
20 les presentes en dicho substrato y, más particularmente en,
o cerca de la superficie de la fibra. El grado de acumula
ción del agente reductor en tales area dependerá, desde lue
go, de varios factores incluyendo la cantidad de solución
reductora empleada, las condiciones del tratamiento, por
25 ejemplo, tiempo, temperatura, etc., naturaleza del subs
trato de queratina, es decir, grado de porosidad, etc. Co
mo se reconocerá fácilmente, cuando se pone en contacto la
solución del iniciador y monómero con el substrato de que
ratina, bajo condiciones que favorecen la polimerización
30 del monómero de vinilo, la reacción de formación de polí

379573

22 DIC 1970



mero no estará en forma alguna limitada a los contornos inmediatos de las fibras del cabello sino que, desde luego, procederá por completo en las áreas de espacios libres descritas anteriormente en vista de la disponibilidad de cantidades abundantes de agente reductor en ellas. Esto conduce a la condición altamente indeseable de "polimerización de solución" conduciendo a la interunión de substrato; por lo tanto, en el caso del cabello, la polimerización de la solución puede ocasionar un entrelazado no controlable de las fibras del cabello dando como resultado la formación de nudos, enredos, y otras irregularidades, la última siendo altamente contraria para el rápido manejo del cabello. Las últimas ventajas son, desde luego, completamente eliminadas cuando se procede de acuerdo con la secuencia en particular de operaciones que comprenden el procedimiento explicado en la presente invención. Por lo tanto, el empleo obligatorio de la operación intermedia de aclarado por la cual se elimina por completo el agente reductor del substrato queratinoso que, es, tratado, asegura contra que tenga lugar la polimerización de la solución en un grado apreciable, siendo limitada la polimerización substancialmente con exclusividad al material queratinoso, es decir, la fibra de cabello. Este resultado se obtiene necesariamente ya que cada fibra reducida de cabello proporciona un lugar para la generación in situ de las especies de radicales libre de iniciación de polimerización, y esta polimerización tiene lugar "dentro" en lugar de "fuera" de la fibra del cabello.

A pesar de que cualquiera de los compuestos de agentes reductores empleados convencionalmente en la técnica para el tratamiento de substratos queratinosos pueden

379573

ser empleados con ventaja al llevar a cabo el procedimiento
to bajo la presente invención, se observan resultados par-
ticularmente beneficiosos con los de tipo más activo. Son
preferidos agentes reductores más enérgicos siendo más con-
ductivos a una práctica económicamente factible así como a
un control de calidad. Por lo tanto, el uso de agentes re-
ductores más fuertes evita cualquier necesidad de uso de
períodos prolongados de tratamiento con agente reductor
mientras que permite el logro de una reducción substancial
del substrato.

Además de eliminar cualquier posibilidad de una
polimerización substancial de la solución, el procedimien-
to antes descrito hace admás posible la realización de una
absorción aumentada de polímero cuando se compara con los
métodos de la técnica anterior. Por lo tanto, cuando se
trabaja de acuerdo con las enseñanzas presentes, pueden
obtenerse fácilmente aumentos múltiples en la cantidad de
polímero que puede ser injertada en el substrato de quera-
tina en períodos reducidos de tiempo. Más específicamente,
el procedimiento presente de polimerización de injerto es
eminentemente capaz de rendir en el orden de por lo menos
un aumento de diez veces la cantidad de polímero injertado
cuando se compara con la técnicas del arte anterior lleva-
das a cabo bajo circunstancias análogas. De principal im-
portancia y quizás el rasgo saliente que caracteriza dicho
procedimiento es el hecho de que el tratamiento de la que-
ratina puede ser llevado a cabo bajo condiciones reducidas
de temperatura, es decir, una temperatura que se aproxime
solamente a 18-24°C. Con fines de comparación, la prácti-
ca eficaz de los métodos descritos en la técnica anterior



379573

22 DIC. 1970



5 invariablemente requiere el uso de valores extremadamente
altos de temperatura, es decir, aquellos que se aproximan
por lo menos 60°C.; en efecto, el requerimiento de una tem-
peratura alta aparentemente constituye una limitación en
la operabilidad de tales procedimientos ya que los esfuer-
zos para efectuar tal tratamiento pero empleando tempera-
turas substancialmente menores de 60°C. son echados a per-
der por el fallo de la reacción de formación de polímero
que ha de tener lugar en una extensión en consonancia con
10 la práctica asequible.

Como será evidente por sí misma, la secuencia de
operaciones que comprende el procedimiento antes descrito
implica necesariamente el empleo de la etapa de reducción
como práctica inicial. Esta cronología particular es nece-
saria ya que el sustrato de queratina debe funcionar como
15 agente reductor durante la fase de oxidación o polimeri-
zación. Por el contrario, los métodos proporcionados has-
ta ahora permiten una variación significativa en la se-
cuencia del procedimiento hasta el extremo de que la eta-
pa de oxidación puede ser llevada a cabo con anterioridad
20 a la de reducción sin que de forma alguna se destruyan o
de otra forma se impidan los objetivos del tratamiento.
De hecho en algunos casos la oxidación preliminar compren-
de una realización preferida. Esta situación sirve para
25 subrayar la importancia relativa de la función desempeña-
da por el sustrato queratinoso en tales métodos de la téc-
nica anterior; como será fácilmente obvio, el sustrato
de queratina es inerte y sirve meramente como un portador
para la solución reductora o alternativamente oxidante y
30 en ninguna forma participa funcionalmente en la reacción

16.12.70

379573

22910



5 redox que da lugar a la generación de las especies de radicales libres. El sustrato proporciona meramente el material sobre el cual ha de actuar el tratamiento redox. Por vía de contraste, el sustrato de queratina en el procedimiento de la presente invención proporciona una doble función, a saber, (1) el agente reductor y (2) el material que se va a modificar.

10 Como se ha mencionado con anterioridad, uno de los procedimientos de la presente invención consiste esencialmente en tres operaciones básicas llevadas a cabo sucesivamente las cuales pueden ser caracterizadas como (1) reducción, (2) aclarado y (3) oxidación. Con el fin de facilitar la comprensión de estos aspectos vitales de tal procedimiento, cada una será discutida con mayor detalle.

15

1. Reducción

20 La reducción del sustrato queratinoso puede ser llevada a cabo utilizando cualquiera de los agentes reductores reconocidos en la técnica que son convencionales para tales fines. Tales materiales son, desde luego, bien conocidos y por lo tanto no se requiere una lista muy particularizada de representativos apropiados. Es suficiente decir que el agente reductor seleccionado en particular para su uso debe ser empleado bajo condiciones tales que se asegure una reducción substancial del sustrato queratinoso que es tratado. Así materiales apropiados incluyen las sales solubles en agua, por ejemplo, sales de metal alcalino y sales de amonio de ácido tioglicólico, por ejemplo tioglicolato de sodio, tioglicolato de amonio, etc.; bisul

25

30

22 Dic. 1970



fitos de metal alcalino, etc.; sales solubles en agua de tioglicerina; trihidroximetilfosfina - el último material puede también ser generado in situ a partir del cloruro de tetra-quis-hidroximetilfosfonio - y similares. Como se ha
5 indicado anteriormente, se prefieren agentes reductores fuertes. Sin embargo, tal preferencia está basada esencialmente sobre las consideraciones de operabilidad, por ejemplo, reducción del tiempo de tratamiento. Así, agentes débiles de reducción puede ser empleados; sin embargo, el uso
10 de tales materiales lleva consigo correspondientemente períodos más largos de tratamiento con lo cual se logra el grado deseado de reducción del substrato de queratina. El agente reductor puede ser proporcionado en forma de una solución acuosa simple o alternativamente en un sistema disolvente mixto con solventes orgánicos miscibles en agua tales
15 como alcoholes de mono- y polivalentes, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, etc.; éter-glicoles, por ejemplo, éter monometílico de etilenglicol, etc. La selección de un sistema disolvente en particular estará influenciada algo por
20 la naturaleza del agente reductor empleado.

Por lo tanto, y con lo que respecta a las sustancias de agente reductor enumeradas con anterioridad, se encuentra usualmente benéfico el emplear sistemas de disolvente mixtos con, por ejemplo, compuestos de bisulfito, mientras que las soluciones acuosas simples son suficientes para los derivados de tioglicolato. Las proporciones del disolvente orgánico miscible en agua empleado no son particularmente críticas aparte del requerimiento de que
25 tal substancia sea empleada en cantidades suficientes para
30

379573

2240



5 favorecer la solubilidad de monómero y/o catalizador en el medio de reacción. Sin embargo, el exceso de disolvente orgánico en el caso de los monómeros organo-solubles, insolubles en agua, debe ser evitado con el fin de llevar a un

10 mínimo los problemas asociados con la puesta en contacto de monómero-queratina-iniciador. A pesar de que son altamente útiles en la práctica de esta invención, las concentraciones de tales materiales empleados deben ser mantenidas por debajo del 75% como una condición para ejecución óptima y

15 no para operabilidad. En general las concentraciones aumentadas de disolvente orgánico conducen a proporciones reducidas de absorción de polímero por el substrato queratino-

20 so durante el tratamiento con la solución oxidante que contiene monómero. Esto puede ser debido a uno o varios factores. Como se entenderá, alguna cantidad del solvente empleado en el tratamiento de reducción permanece en el substrato a pesar del uso de una etapa intermedia de aclarado. Por lo tanto el empleo de sistemas de solvente "reductores" en los cuales el componente de monómero subsiguientemente

25 introducido exhibe una solubilidad relativamente ilimitada puede servir para reducir efectivamente la proporción de absorción del polímero por el substrato de queratina ya que la afinidad del monómero para el disolvente excede a su afinidad para el substrato de queratina. Con respecto a los

30 materiales disolventes enumerados previamente, se ha encontrado que los alcoholes inferiores tales como los representados por el alcohol de etilo, proporcionan una ventaja particular con su uso en la presente invención. En cualquier caso, la realización óptima de las ventajas hechas posibles por la presente invención pueden ser obtenidas por el

379573

22 UIC. 13



5 uso de un disolvente orgánico miscible en agua en concentra
ciones que varían hasta alrededor del 50% en peso de la so
lución, siendo el resto agua, es decir, desde 0 al 50% en
peso, siendo particularmente preferido un intervalo. Se re
comienda además que la solución reductora utilizada esté
substancialmente saturada con agente reductor, establecien
do la evidencia experimental la obtención de mayores propor
ciones de absorción del polímero con concentraciones aumen
tadas de agente reductor, presentándose características óp
timas de realización con el uso de soluciones saturadas.
10 La cantidad de agente reductor necesario para proporcionar
una solución saturada, dependerá, desde luego, principal
mente de su solubilidad en el sistema disolvente empleado,
Tales datos limitativos de solubilidad pueden ser deducidos
rápidamente en una circunstancia particular por una inves
tigación rutinaria de laboratorio.

15 La concentración de agente reductor empleado den
tro de límites relativamente amplios dependiendo entre
otras cosas del poder reductor de tal material. Por ejem
plo, sales solubles en agua de ácido tioglicólico, por ejem
plo, tioglicolato de amonio, pueden ser empleadas con efec
tividad en concentraciones que se aproximan al 6% en peso
de la solución para alcanzar con ello un pH de aproximada
mente 9. Las soluciones del derivado de tioglicolato pue
den ser preparadas rápida y convenientemente diluyendo,
25 por ejemplo, 98% de ácido tioglicólico con agua y después
aumentando el pH por medio de adición de hidróxido de amo
nio concentrado. El bisulfito de sodio comprende un agen
te reductor algo más débil y por lo tanto el uso eficaz de
30 tal material requiere su empleo en concentraciones algo más

379573

22 DIC



grandes. En cualquier caso, se encuentra en general que son logrados resultados beneficiosos con el uso de un agente reductor a concentraciones que se extienden desde alrededor del 1% hasta alrededor del 20% en peso de una solución siendo preferido un margen del 3 al 20%. Cuando se usa bisulfito se prefiere usualmente mantener un pH de solución ligeramente ácido, es decir, el exceso de acidez debe ser evitado.

Como se ha indicado previamente, la duración de los tratamientos de reducción variarán dependiendo de una diversidad de factores incluyendo la concentración de la solución reductora, la naturaleza y cantidad del substrato queratinoso que es tratado, y similares. En cualquier caso, se ha encontrado que el uso de períodos de reducción que se aproximan a 30 minutos de duración son eminentemente apropiados para los propósitos descritos en esta memoria. Está implícito, desde luego, que el tratamiento de reducción sea suficiente para rendir el grado deseado de reducción de disulfuro en el substrato queratinoso.

La solución reductora puede también contener cantidades que varían de uno o más ingredientes añadidos de cierta naturaleza voluntaria con los propósitos de aumentar o resaltar de otra manera las facultades totales de la solución reductora. Así, por ejemplo, pueden ser incorporados agentes humectantes con propósitos de reducir el valor de la tensión superficial en el límite, entre el substrato queratinoso y la solución reductora para favorecer con ello la penetración de la solución reductora dentro de la masa física que comprende dicho substrato. Los materiales tensioactivos preferidos para tales propósitos comprenden



22 DIC 1970

Los no iónicos, es decir los de tipo polioxialcoholado a pesar de que se ha encontrado que ciertos materiales aniónicos, por ejemplo, sulfonatos, pueden asimismo ser empleados con ventaja.

5 El volumen total de la solución reductora empleada para el tratamiento variará asimismo dependiendo otra vez de factores tales como la concentración y actividad de la solución, la naturaleza del substrato queratinoso, etc. En cualquier caso, cantidades óptimas de una solución reductora pueden ser determinadas rápidamente para una circun-

10 tancia particular por medio de una investigación rutinaria.

2. Aclarado

15 Cuando se completa el procedimiento de reducción descrito anteriormente, el substrato queratinoso bajo tratamiento es a continuación aclarado a fondo de manera que se asegure la eliminación substancialmente por completo del residuo de agente reductor que no ha reaccionado. Es-

20 to puede ser logrado con efectividad por una simple operación de lavado con agua. No se encuentran dificultades en particular en lo que respecta a la ejecución de esta etapa ya que los agentes reductores, que son solubles en agua, son eliminados rápidamente por el tratamiento de aclarado con agua. Debe hacerse hincapié otra vez, sin embargo, que

25 la operación de aclarado, a pesar de ser simple en su ejecución, comprende sin embargo, una fase altamente crítica e importante en el procedimiento descrito en esta memoria ya que la eficacia del tratamiento por entero depende críticamente de la misma. Como se ha descrito con anterioridad, el propósito primordial del tratamiento de aclarado

30

16.12.70

379573



22 DIC. 19

5 es eliminar o llevar a un mínimo cualquier posibilidad de polimerización que ocurra en cualquier cantidad substancial dentro del volumen de los intersticios o huecos del substrato queratinoso. En esta forma, las dificultades asociadas con el entrelazado, nudos, enredos, etc. no deseables, son evitadas.

3. Oxidación

10 La tercera etapa en la secuencia de operaciones prescrita de acuerdo con uno de los procedimientos de la presente invención, comprende la oxidación. Los ingredientes esenciales de la solución de oxidación empleada en el tratamiento del substrato queratinoso comprende, monómero
 15 y un iniciador peróxido que libera radicales libre. La naturaleza del material monómero empleado no es crítica y puede ser seleccionado a partir de un margen relativamente amplio de materiales y, en general, encerrando los compuestos de vinilo capaces de experimentar polimerización en presencia de un catalizador que libera radicales libres. En
 20 general los materiales monómeros preferidos para su uso en la presente invención comprenden aquellos que contienen por lo menos un grupo de la fórmula

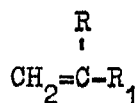


30 Por consiguiente tanto compuestos mono- como poli-etilénicamente no saturados, son propuestos para su uso en la presente invención. Tales materiales monómeros también pueden

379573



ser representados por conveniencia por la siguiente fórmula estructural:



5

10

15

20

25

30

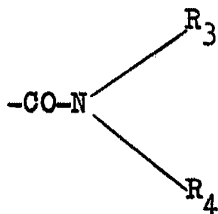
en donde R representa hidrógeno, alcoholo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, etc., y R representa (a) carbalcoxi, es decir, $-\text{COOR}_2$ en donde R_2 representa hidrógeno, alcoholo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-pentilo, octilo, laurilo, estearilo y similares; alquenilo que contiene desde 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, alilo, 3,4-butenilo, 2,3-butenilo, 5,6-hexenilo, 2,3-hexenilo, etc.; hidroxialcoholo que contiene desde 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, 2-hidroxi-propilo, 3-hidroxi-propilo, 2-hidroxi-butilo, 2,3-dihidroxi-propilo, 2,4-dihidroxi-butilo, 4,6-dihidroxi-hexilo, etc., alcohol- y dialcoholoamino-alcoholo conteniendo cada uno de dichos alcoholo preferiblemente desde 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, 2-N-metilaminoetilo, 2-N,N-dimetilaminoetilo, terc-butilaminoetilo, 2-N,N-dimetilaminoetilo, 3-N,N-diisobutil-aminopropilo, etc.; halo-alcoholo que contiene desde 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, hexafluoroisopropilo, perfluoroetilo, perfluoropropilo, 2-difluor,3-trifluor-propilo, 2-cloroetilo, 2-cloro-propilo, metacrilato de, 1,1,9-trihidroperfluorononilo etc.; epoxi-alcoholo vecinal que contiene desde 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, glicidilo, 3,4-epoxi-butilo, 4,5-epoxi-pentilo, 2,3-epoxi-butilo, etc., (b) amidas, incluyendo tanto las formas sustituidas como las no sustituidas, correspondiendo tales grupos a la



22 DIC.

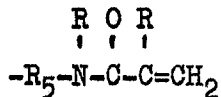
siguiente fórmula estructural:

5



en donde R_3 y R_4 representan hidrógeno, alcoholo y preferi-
 blemente alcoholo inferior o alternativamente puede repre-
 sentar los átomos necesarios para completar una molécula
 poliinsaturada tal como:

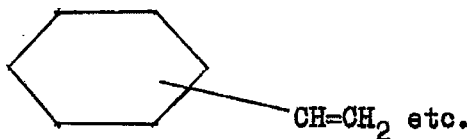
10



15

en donde R_5 representa un puente de alcoholeno que contie-
 ne preferiblemente desde 1 a 4 átomos de carbono tal como
 metileno, etileno, propileno y butileno, (c) halógeno tal
 como cloro, bromo, etc., (d) alcoxi, por ejemplo, metoxi,
 etoxi, ciclohexoxy, (e) ciano, es decir, el grupo -C=N ,
 (f) alquenil-arilo, conteniendo dicho alquenilo desde 1 a
 4 átomos de carbono, es decir, alquenilo inferior por ejem-
 plo, o-, m- y p-

20



25

Los materiales monómeros antes mencionados tam-
 bién pueden ser proporcionados en forma de sus derivados
 salificados, por ejemplo, sales con cationes solubilizan-
 tes en agua. Así, en el caso de ácido acrílico, ácido me-
 tacrílico, etc., el material monómero con anterioridad a
 su uso puede ser convertido a una forma salificada apro-

30

379573

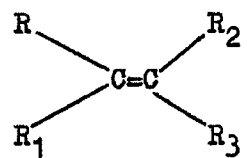
22.12.1970



piada tal como la ejemplificada por acrilato de calcio, es decir, $(CH_2=CH-COO^-)_2Ca^{++}$, acrilato sódico, acrilato potásico, metacrilato cálcico, y similares.

Además de los compuestos de vinilo antes mencionados, se ha encontrado también que otros compuestos olefínicamente insaturados conducen a propiedades substancialmente similares en el substrato de queratina, a pesar de que el mecanismo puede o no ser un mecanismo de polimerización o co-polimerización de injerto sino más bien una modificación de la cadena (es decir poliamida) de queratina que ocasiona la unión, al azar o de otra forma de unidades de dicho compuesto olefínico a la cadena de queratina. Tales compuestos son ejemplos de compuestos de la fórmula más general

15



en donde cada uno de los grupos R es independientemente hidrógeno, halógeno, alcoholo, alcoxi, arilo, acilo, carboxi, carbalcoxi, carboxamido y similares. Los monómeros preferidos del tipo no vinílico son los ácidos dicarboxílicos alfa, beta-insaturados y anhídridos tales como maleico, itacónico, citracónico, etc.

Como ejemplos de materiales monómeros que caen dentro del ámbito de la definición y descripción anterior se pueden mencionar en particular

- metacrilato de metilo
- acrilato de etilo
- metacrilato de butilo

30

379573

22210



- metacrilato de isobutilo
- metacrilato de terc-butilo
- metacrilato de n-pentilo
- metacrilato de n-hexilo
- 5 metacrilato de isooctilo
- metacrilato de terc-octilo
- metacrilato de alilo
- metacrilato de glicidilo
- acrilato de 3,4-epoxibutilo
- 10 metacrilato de 2,3-epoxibutilo
- metacrilato de 4,5-epoxipentilo
- acrilato de metilo
- acrilato de butilo
- acrilato de alilo
- 15 acrilato de 3,4-butenilo
- metacrilato de 4,5-pentenilo
- acrilato de 4,6-hexenilo
- metacrilato de laurilo
- metacrilato de tridecilo
- 20 metacrilato de tetradecilo
- metacrilato de cetilo
- metacrilato de octadecilo
- metacrilato de eicosilo
- metacrilato de 2-hidroxi-propilo
- 25 acrilato de 3-hidroxi-propilo
- metacrilato de 2,4-dihidroxi-butilo
- acrilato de 2-terc-butilaminoetilo
- metacrilato de 2-terc-butilaminoetilo
- metacrilato de 2-N,N-dimetilaminoetilo
- 30 acrilato de 2-N,N-dimetilaminoetilo

379573

22 DIC



monometacrilato de etilenglicol
acrilato de hexafluoroisopropilo
metacrilato de hexafluoroisopropilo
acrilato de perfluoroetilo
5 metacrilato de 2,2-difluoropropilo
acrilato de perfluoroisobutilo
metacrilato de 2-fluoroetilo
ácido metacrílico
ácido acrílico
10 metacrilato de 2-dimetilaminoetilo
metacrilato de 2-(2-dietilamino)etilo
metacrilamida
acrilamida
cloruro de 1,2-propileno
15 cloruro de vinilo
bromuro de vinilo
fluoruro de vinilo
N-butil-metacrilamida terciaria
N,N-dietil-metacrilamida
20 N,N-dipropil-acrilamida
N,N¹-metilen-bis-acrilamida
N,N¹-etilen-bis-(N,N¹-dietil)acrilamida
N,N¹-propilen-bis-(N,N¹-diisopropil)metacrilamida
acrilonitrilo
25 metil-vinil-éter
propil-vinil-éter
isobutil-vinil-éter
metil-isopropenil-éter
divinilbenceno. . .
30 anhídrido o ácido maléico

379573

anhídrido o ácido itacónico
anhídrido o ácido citracónico



22 Dic

5 En el caso de materiales monómeros polifunciona-
les ejemplificados por metacrilato de alilo, divinilbence-
no y similares, se entenderá que puede tener lugar reticu-
lación considerable además de la reacción predominante de
copolimerización de inerte durante el tratamiento de oxida-
ción del substrato queratinoso. Este resultado se obtiene
ya que los materiales monómeros de este tipo poseen más de
10 un grupo capaz de experimentar la polimerización bajo las
condiciones de reacción empleadas. Además se entenderá que
los materiales monómeros propuestos para su uso en esta in-
vención pueden ser empleados solos o en mezclas que compren-
den dos o más. La selección de sistemas específicos de monó-
15 mero dependerán primordialmente de los requerimientos del
interesado haciendo referencia a la naturaleza del material
de queratina bajo tratamiento, a las propiedades específi-
cas deseadas en el producto final, a la reactividad del mo-
número, etc.

20 La solución oxidante como se ha mencionado arri-
ba contiene además en calidad de iniciador de peróxido que
libera radicales libres un material capaz de iniciar la po-
limerización del monómero de vinilo en presencia del agen-
te reductor, es decir, mercaptano. Materiales iniciadores
25 apropiados para tales propósitos son bien conocidos en la
técnica estando descritos extensamente en la bibliografía
publicada e incluye tanto los peróxidos orgánicos como inor-
gánicos, hidroperóxidos, perácidos, etc. Ejemplos específi-
cos de iniciadores apropiados incluyen sin una limitación
30 necesaria, hidroperóxido de cumeno, peróxido de hidrógeno,

379573



peróxido de bario, peróxido de benzoílo, peróxido de aceti
lo, hidroperóxido de butilo terciario, sales de metal alcal
lino de hidroperóxidos orgánicos, sales de metal alcalino
de perácidos, tales como ácido peracético, ácido perbenzói
lo, ácido per-sulfúrico, etc. En general, se ha encontrado
5 que resultados particularmente beneficiosos en lo que respec
ta a la cantidad de absorción de monómero, son obtenibles
con el uso de compuestos iniciadores organo-solubles tal
como los ejemplificados por el hidroperóxido de cumeno, por
10 ejemplo, siendo este compuesto desde luego, insoluble en
agua: a pesar de que resultados algo inferiores tipifican
los procedimientos que implican el uso de compuestos de per-
óxigeno solubles en agua en comparación con los materiales
organo-solubles, tales procedimientos se ha encontrado que
15 son sin embargo, altamente satisfactorios.

El iniciador y materiales monómeros pueden ser
formulados utilizando soluciones acuosas simples o alter-
nativamente sistemas de solventes mixtos, dependiendo la na
turaleza y proporción de los materiales disolventes emplea
dos de las características de solubilidad que tipifican
20 los componentes monómeros y el catalizador. En general, el
medio solvente empleado debe comprender desde alrededor del
10 hasta alrededor del 90% en peso de agua comprendiendo
el resto un disolvente orgánico miscible en agua tal como
25 un alcohol inferior, por ejemplo, etanol, n-propanol, iso
propanol, n-butanol, etc., acetona y similares. Dentro del
margen expuesto arriba la selección de las cantidades en
particular del solvente orgánico dependerá, entre otras co
sas, de la hidrofobicidad relativa del componente monómero.
30 Por lo tanto, el uso de materiales monómeros substancial-

379573



20000000
mente hidrófobos, ya sean solos o en mezclas, pueden dictar el uso de cantidades aumentadas de solvente orgánico con el fin de facilitar la obtención de una dispersión uniforme y homogénea de los ingredientes monómero y catalizador implicados. Por lo mismo, el uso de un componente monómero hidrófilo dicta correspondientemente el uso de cantidades aumentadas de agua.

Cualquiera que sea la naturaleza del material no número empleado, una consideración adicional y vital debe ser tenida en cuenta al formular la solución oxidante de no número. Como se reconocerá, la eficacia del procedimiento por entero depende críticamente del logro de un contacto eficiente tanto entre los ingredientes presentes en la solución oxidante como con la masa que comprende la sustancia reducida de queratina. Por lo tanto, las condiciones favorecedoras de tal contacto deben ser observadas durante el procedimiento con el fin de asegurar resultados óptimos. Por consiguiente, las proporciones relativas de disolvente empleado en formular la solución oxidante deben ser seleccionados de manera que proporcionen un medio en el cual el material monomero exhibe una susceptibilidad rápida de reacción con el substrato de queratina bajo las condiciones empleadas en el tratamiento. Así, es usualmente recomendada la práctica de emplear como disolventes orgánicos uno o más de los alcoholes inferiores del tipo antes especificado en esta memoria habiéndose dado como cierto que disolventes de este tipo aseguran resultados óptimos. Como vía de contraste, los disolventes del tipo del éter y particularmente del éter-glicol, por ejemplo, monometil-éter de etilenglicol, son algo inferiores, conduciendo a canti

379573



22 DIC 1970

5 dades reducidas de absorción de monómero. Sin embargo, esta
 situación no debe ser interpretada como que prescribe nece-
 sariamente el uso de los últimos materiales disolventes de
 acuerdo con la invención presente ya que circunstancias par-
 ticulares pueden dictar la posibilidad de cantidades de for-
 mación de injerto algo reducidas. Otra vez, tales materia-
 les caen grandemente dentro de la discreción del manipula-
 dor.

10 La solución de oxidación puede asimismo ser pro-
 porcionada en forma de una dispersión, suspensión, emulsión,
 o similares, apropiada, dependiendo de las características
 de solubilidad del monómero empleado. Esto puede ser logra-
 do rápidamente por el uso de agentes de suspensión apropia-
 dos, agentes emulsificantes, etc., siendo bien conocidos
 15 en la técnica los coadyuvantes particulares efectivos para
 tales propósitos. Actualmente, la forma en la cual se pro-
 porciona el monómero es de importancia secundaria, es decir,
 emulsión, solución, etc., el requisito principal es que tal
 material esté disponible para la reacción con el substrato
 20 de queratina reducida. Con este fin el monómero puede ser
 proporcionado en una diversidad de formas siempre y cuando
 tales condiciones conduzcan al contacto eficiente monómero-
 substrato.

25 Las proporciones de monómero y catalizador emple-
 das en preparar la solución oxidante no son factores crí-
 ticos en la práctica de la presente invención. Por lo tan-
 to, es solamente necesario que el material monómero sea em-
 pleado en cantidades suficientes para permitir la realiza-
 ción del grado deseado de reacción con el substrato de que
 30 ratina; correlativamente, la concentración del material ca

379573



22.0.0.3

talizador solamente necesita ser la suficiente para comuni-
car la velocidad de reacción deseada. Así, la concentración
de monómero debería ser aumentada en aquellos casos en los
que se desea un grado substancial de reducción; inversamen-
5 te los requerimientos de monómero pueden ser reducidos si
se desean grados inferiores de reducción. Se entenderá que
en los casos en los cuales el material monómero se propor-
ciona en forma líquida, por ejemplo, metacrilato de metilo,
la solución oxidante puede comprender simplemente el monó-
10 mero y el catalizador. Por lo tanto, el material monómero
puede ser empleado en concentraciones que varían desde tan
poco como el 1% hasta tan altas como alrededor del 99% y pre-
feriblemente desde alrededor del 5 hasta alrededor del 30%
en peso del total de la solución oxidante. La cantidad de
15 material catalizador puede variar dentro de amplios lími-
tes, dentro de un intervalo de proporción molar de catali-
zador a monómero desde alrededor de 0,001 a 1 hasta alrede-
dor de 5:1 siendo preferido un margen de 1:8 a 1:2. Dentro
del margen antes mencionado la cantidad particular selec-
20 cionada dependerá de numerosos factores incluyendo, por ejem-
plo, la reactividad del material monómero, la concentración
del último, el grado de conversión de tiol deseado, y simi-
lares. De cualquier forma, la determinación de los paráme-
tros óptimos en este respecto pueden ser determinados rá-
25 pidamente en una circunstancia particular por investigación
rutinaria.

En general la duración del tratamiento con la so-
lución oxidante puede variar desde hasta alrededor de 30
minutos hasta alrededor de 2 horas para lograr con ello una
30 modificación substancial del material de queratina. De cual

379573



22 Dic

quier forma, se ha encontrado en la gran mayoría de los ca-
 sos que períodos de oxidación del orden de 30 minutos son
 suficientes para permitir la reacción deseada. Otra vez, el
 tiempo de reacción óptimo en una circunstancia particular
 5 dependerá de la reactividad del componente monómero, el gra-
 do de modificación deseado en el substrato queratinoso, etc.
 Sin embargo, uno de los aspectos importantes del procedimien-
 to antes descrito reside en el hecho de que se pueden obte-
 ner resultados beneficiosos cuando se lleva a cabo el trata-
 10 miento de oxidación bajo condiciones de temperatura ambien-
 te. En contradistinción, los métodos de la técnica anterior
 promulgados hasta ahora en el tratamiento de los substratos
 queratinosos requieren invariablemente el empleo de tempe-
 15 raturas relativamente extremas, es decir, en el orden de
 por lo menos 60°C., con el fin de obtener el grado deseado
 de modificación del substrato dentro de los intervalos de
 tratamiento de acuerdo con la práctica comercial eficaz.
 Así, uno de los aspectos verdaderamente sorprendente de es-
 te procedimiento está unido al descubrimiento de que puede
 20 ser obtenida una modificación efectiva del material de que-
 ratina bajo tratamiento a pesar del uso de temperaturas ex-
 cepcionalmente suaves, es decir, la temperatura ambiente, e
 intervalos de tratamiento del orden de solamente 30 minutos
 de duración. El significado de este aspecto particular se
 25 hace notablemente clara cuando se da uno cuenta de que la
 posibilidad de daño al substrato queratinoso aumenta consi-
 derablemente a medida que las condiciones de tratamiento se
 hacen más severas y particularmente cuando se aumenta la
 temperatura. Así, en el caso de ropas constituidas por en-
 30 tero o en parte de substancias queratinosas, una o más pro

379573

22 L. G. 1378



5 propiedades del material de la ropa pueden ser afectadas destructivamente en el caso de ser sometidas a un tratamiento prolongado bajo las condiciones prescritas aquí de acuerdo con los métodos de la técnica anterior. En contradistinción, las temperaturas relativamente suaves que caracterizan el procedimiento descrito en esta memoria, implican muy poco o ningún riesgo de daño al material queratinoso seleccionado para su tratamiento.

10 Otro procedimiento apropiado para la modificación de queratina implica un tratamiento de una sola etapa y mientras que las condiciones para efectuar una modificación del substrato de queratina pueden ser algo más severas, la conveniencia y simplicidad de tal procedimiento en una sola etapa puede muy bien luchar contra las deficiencias inherentes a las condiciones más severas requeridas en esta técnica de una sola etapa.

15 El procedimiento de una sola etapa implica tratar el substrato de queratina con una composición que comprende

20 (1) un iniciador de peróxido que libera radicales libres capaz de iniciar la polimerización de compuestos de monómero de vinilo etilénicamente insaturados, siendo dicho iniciador seleccionado del grupo que consiste en ácido persulfónico y derivados del mismo salificados, incluyendo sales con cationes solubilizantes en agua, por ejemplo metal alcalino tal como sodio, potasio, etc., amonio, amonio substituído, es decir, en el que uno o más átomos de hidrógeno son reemplazados por alcohol, hydroxialcohol, etc., y

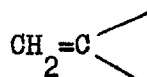
30 (2) un monómero de vinilo que contiene por lo me

379573



22 Dic

nos un grupo de la fórmula



5 siendo dicho monómero capaz de experimentar polimerización en presencia de dicho catalizador de persulfato.

Los monómeros de vinilo que pueden ser usados son similares a los enumerados arriba para la técnica de múltiples etapas.

10 Los materiales iniciadores prescritos para su uso de acuerdo con método de una sola etapa comprenden aquellos seleccionados de una clase de materiales relativamente específica y delimitada, a saber, ácido persulfúrico y sus sales con cationes solubilizantes en agua. Como ejemplos
15 específicos de compuestos que se ha encontrado que funcionan con ventaja excepcional en la práctica de la presente invención, se pueden mencionar el ácido persulfúrico, persulfato disódico, persulfato dipotásico y persulfato amónico. La concentración de iniciador empleada no es particularmente crítica y necesita solamente ser empleada en
20 cantidades pequeñas pero efectivas, es decir, cantidades suficientes para permitir el logro de velocidades eficaces de polimerización. Correspondientemente, concentraciones apropiadas de iniciador pueden variar dentro de márgenes relativamente amplios. De cualquier forma, se ha encontrado generalmente que resultados óptimos pueden ser
25 asegurados por el empleo del material iniciador en concentraciones que varían desde alrededor de 0,02 hasta alrededor de 5 moles/mol de monómero siendo particularmente preferido un margen de 0,1 a 2. Se entenderá que la selección
30

379573

22 DIC. 1970



de un valor particular de concentración dentro de los márgenes antes mencionados dependerá principalmente de la reactividad de los materiales monómeros, la temperatura empleada en el tratamiento, etc. Se entenderá además que el alejamiento de los márgenes dados puede ser dictado en una circunstancia particular que dependa de los requisitos del manipulador. Los compuestos de catalizador persulfúricos propuestos para su uso en esta memoria son únicamente típicos en que exhiben una tendencia pronunciada a reaccionar con los enlaces de disulfuro presentes en la masa queratinosa, conduciendo tal reacción finalmente a la formación de radicales libres. Por lo tanto, cualquier necesidad de usar reactivo particulares para lograr con ello la reducción preliminar y por lo tanto la conversión de disulfuro a mercapto está completamente obviada. En contradistinción, es obligatoria una etapa inicial de reducción utilizando tratamientos de modificación de queratina hasta ahora promulgados e implicando el empleo de otros compuestos de peroxígeno afines. Por lo tanto, uno de los aspectos verdaderamente sorprendentes de esta técnica reside en el descubrimiento que un grupo bastante específico de iniciadores de peroxígeno especialmente los compuestos persulfúricos del tipo más ampliamente descritos en esta memoria anteriormente, permiten el logro de la modificación de queratina por medio del uso de una sola etapa de tratamiento.

Las concentraciones de monómero y catalizador y el uso de disolventes orgánicos generalmente están conformes con las especificaciones expuestas en la descripción del procedimiento de múltiples etapas pero se prefiere emplear soluciones que estén saturadas con respecto a los com



22 DIC 1970

ponentes presentes.

Para obtener resultados óptimos utilizando el método de una sola etapa es ventajoso efectuar el tratamiento del substrato de queratina dentro de un margen de 32° a 60°C, y preferiblemente desde alrededor de 38 a 43°C. El pH de la reacción puede variar desde alrededor de 1 a alrededor de 11 siendo particularmente preferido un margen de 3,5 a 9,0. Los ácidos y bases usuales pueden ser usados para la selección de pH, por ejemplo, hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, etc.

Los procedimientos de modificación de la presente invención pueden ser aplicados con efectividad a una diversidad relativamente amplia de materiales queratinosos incluyendo, por ejemplo, diversos tipos de pelo, por ejemplo, pelo de camello, lana de angora, pelo de caballo, pelo de ganado, cabello humano, etc. Otros materiales que se ha encontrado que son apropiados para el tratamiento de acuerdo con la presente invención incluyen lana, fibras sintéticas de queratina, plumas de pollos, plumas de pavos y similares.

Se ha encontrado además que en los procedimientos antes descritos puede ser ventajoso incorporar a de la solución de monómero una sal de haluro soluble en agua. La naturaleza del catión solubilizante en agua no es particularmente crítica, siendo el requisito sobre saliente con respecto al mismo que tal catión esté desprovisto de cualquier tendencia a afectar destructivamente el substrato de queratina o sus contornos. Como ejemplos en particular de haluro soluble en agua que se ha encontrado que son eminentemente apropiados para su uso aquí, se pueden mencionar,

17.12.70

379573

22 JUL 1970

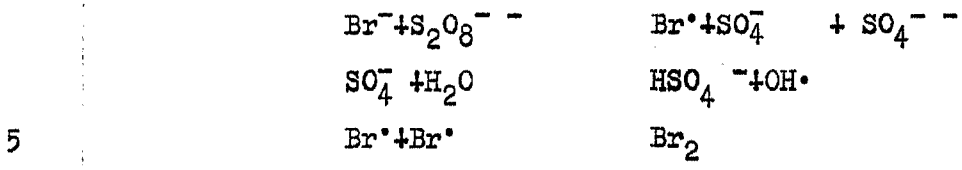


por ejemplo, bromuro de litio, cloruro litio, bromuro de so-
dio, cloruro de sodio, bromuro de potasio, cloruro de pota-
sio, bromuro de amonio y cloruro de amonio, etc. Los bromu-
ros y cloruros antes mencionados están singularmente carac-
5 terizados por su capacidad excepcional para aumentar en un
grado considerable la velocidad copolimerización de injer-
to obtenible. Así, el uso de la sal de haluro en cantidades
relativamente pequeñas, sin embargo permite el logro de múl-
tiples aumentos en la velocidad de reacción de polimeriza-
10 ción permitiendo con ello el injerto de cantidades aumenta-
das de polímero durante un período dado de tratamiento. La
concentración de haluro empleada puede asimismo variar den-
tro de límites relativamente amplios. De cualquier forma,
se encontrará usualmente que más allá de ciertos valores
15 de concentración, aumentos incrementados del haluro emplea-
da fallan en elevar aumentos correspondientes en la velo-
cidad de polimerización, de injerto es decir, el total de
la eficiencia del compuesto de haluro tiende a disminuir
con el uso de concentraciones aumentadas del mismo. De
20 cualquier forma se puede obtener una mejora significativa
en la velocidad de injerto de polímero mediante el uso de
la sal de haluro en concentraciones que varían desde alre-
dedor de 0,025 hasta alrededor de 40 moles por mol de mo-
nómero encontrándose que un margen de 4 a 10 es particu-
25 larmente beneficioso. Aparentemente, el ión de haluro con-
tribuye efectivamente al mecanismo de reacción dando lu-
gar a la formación y proliferación de radicales libres.
Así, la sal de haluro, por ejemplo bromuro de litio, pa-
rece reaccionar con los materiales de catalizador de pe-
30 róxido, por ejemplo, persulfato de potasio, dando como re

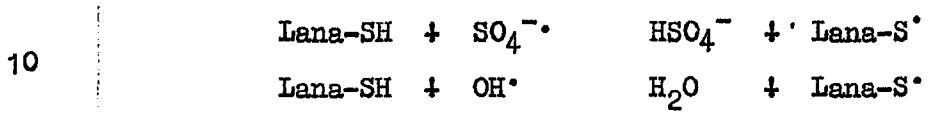
379573



sultado la liberación de especies de radicales libres de acuerdo con la siguiente secuencia de reacciones,



En presencia de fibras de queratina reducidas, por ejemplo, lana, puede ocurrir una transferencia de cadena, siendo representada como sigue la reacción implicada:



La evidencia experimental asimismo sugiere que la mejora excepcional en la velocidad de copolimerización de injerto no puede ser solamente explicada con referencia a lo precedente. Aparentemente, la presencia del compuesto de haluro favorece la hinchazón de la masa de queratina, por ejemplo, fibras, mientras que favorece la absorción del catilizador de peróxido y monómero de acuerdo con los efectos de concentración.

El substrato de queratina, y particularmente el cabello, cuando son tratados y modificados de acuerdo con las técnicas antes mencionadas son, con el fin de lograr los fines y objetos de esta invención, humedecidos a fondo y "colocados" en cualquier forma deseada mientras están mojados. Luego se permite secarlos en la forma en que se han "colocado". El resultado es el grado más singular e inesperado de estabilidad de retención de forma aún bajo condiciones de humedad relativamente alta, por ejemplo, 85% de H.R. Otra característica sorprendente del cabello modificado es su capacidad para ponerlo repetidamente en cual-

379573



22-11
quier forma física, si primero se humedece y luego se seca en la configuración física seleccionada.

5 En los ejemplos que siguen todas las partes y porcentajes son en volumen a no ser que se indique otra cosa. Se entenderá de que tales ejemplos son dados solamente con el propósito de ilustración y no debe considerarse que constituyen necesariamente una limitación de la presente invención.

10 Ejemplos 1 al 16

15 Como se ha mencionado anteriormente, cierto número de factores exhibe una influencia considerable sobre la eficacia del tratamiento de la solución reductora, es decir, en términos de efecto sobre la capacidad de la masa queratinosa así tratada a absorber monómero en la etapa de oxidación. Esta situación es ilustrada por los ejemplos presentes en los cuales la masa queratinosa sometida a tratamiento comprende cabello humano. En cada caso, el tratamiento reductor es llevado a cabo a la temperatura ambiente durante un período de hasta 30 minutos utilizando aproximadamente 20 ml. de solución reductora por gramo de cabello. Cuando se completa el tratamiento de reducción, la muestra de cabello es aclarada a fondo de tal manera que se elimine completamente la solución reductora residual. El tratamiento de oxidación es entonces llevado a cabo utilizando una solución que consiste en monómero de metacrilato de metilo (12,0%), catalizador de hidroperóxido de cumeno (5,0%), y alcohol etílico (41,0%) y el resto agua. En cada caso la muestra de cabello seleccionada para su tratamien-

20
25
30

379573



to es pesada antes y después del tratamiento siendo calculado por diferencia el aumento en el peso, es decir, la extensión de injerto de polímero.

5

Tabla 1

<u>Ej. No.</u>	<u>Tiempo de Reducción (Min.)</u>	<u>Agente Reductor</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Porcentaje de Injerto</u>
10	1	bisulfito de sodio 15%	alcohol etílico 38%	1,19
	2	bisulfito de sodio 5%	alcohol etílico 45%	2,27
	3	bisulfito de sodio 5%	emeg 7 69%	0,85
	4	tioglicolato de amonio 6%	agua	8,02
15	5	bisulfito de sodio 15%	etilo alcohol	5,00
	6	bisulfito de sodio 5%	alcohol etílico 45%	3,47
	7	bisulfito de sodio 5%	emeg 7 69%	3,41
	8	tioglicolato de amonio 6%	agua	18,66
20	9	bisulfito de sodio 15%	alcohol etílico 38%	12,37
	10	bisulfito de sodio 5%	alcohol etílico 45%	13,63
	11	bisulfito de sodio 5%	emeg 7 69%	5,02
	12	tioglicolato de amonio 6%	agua	22,26
25	13	bisulfito de sodio 15%	alcohol etílico 38%	21,98
	14	bisulfito de sodio 5%	alcohol etílico 45%	18,14
	15	bisulfito de sodio	emeg 7 69%	9,85
	16	bisulfito de sodio 15%	alcohol etílico 38%	28,85

~~7~~ éter monometílico de etilenglicol.

30

En general aumentando el período de tratamiento con solución oxidante se efectúan aumentos incrementales

18.12.70

22 DIC. 1970



correspondientes en la cantidad de polímero injertado. Esta situación está ilustrada con referencia a los siguientes ejemplos los cuales son un compendio de los resultados obtenidos en conexión con el tratamiento con metacrilato de metilo.

5

En cada uno de los ejemplos el tratamiento de reducción es efectuado utilizando una solución al 6% de tioglicolato de amonio que tiene un pH de 9, siendo el período de tratamiento de 10 minutos. El substrato de queratina seleccionado para su tratamiento comprende muestras de cabello humano. Además, en cada caso la solución reductora es empleada en volúmenes que se aproximan a 20 ml. por gramo de la muestra de cabello que es tratada. Cuando se completa el tratamiento de reducción, la muestra de cabello es aclarada a fondo con el fin de eliminar completamente el residuo de solución reductora. Para cada una de las pruebas experimentales el tratamiento con solución oxidante es llevado a cabo a la temperatura ambiente durante un período de 30 minutos empleando 20 ml de solución oxidante por gramo de muestra de cabello. Los resultados obtenidos son detallados en la Tabla 2.

10

15

20

Tabla 2

Ej. No.	Hidroperóxido de cumeno ml/100 ml.	Alcohol Etilico ml/100 ml.	Metacrilato de metilo ml/100ml.	Tiempo de Injerto Min.	Porcentaje de injerto.
17	4	40	8	5	2,20
18	4	40	8	10	6,56
19	4	40	8	15	13,91
20	4	40	8	20	13,99
21	4	40	8	30	17,50

30

379573



22010

Como será rápidamente evidente, cantidades notables de polímero son injertadas efectivamente por la muestra de cabello bajo tratamiento a pesar del empleo de condiciones de temperatura ambiente, moderada. También se entenderá que la cantidad de polímero injertado en función de tiempo también estará influenciada grandemente por la densidad de población de lugares de reducción disponibles en el número de lugares de reducción disponibles se reduce apreciablemente, la velocidad de injerto de polímero se reducirá correspondientemente. Esto se evidencia aún más a partir de los resultados detallados en relación con los tratamientos de solución oxidante que varían desde 5 a 20 minutos; esto, con respecto al aumento incrementado inicial en tiempo de desde 5 a 10 minutos se obtiene un aumento aproximado de tres veces en el porcentaje de injerto. Como vía de contraste, aumentando el período de tratamiento con la solución oxidante desde 10 a 15 minutos trae por consecuencia un aumento correspondiente de dos veces el porcentaje de injerto. Sin embargo, como se manifiesta claramente en los datos, la cantidad de porcentaje de injerto tiende a disminuir bastante marcadamente a medida que se aumenta después el período de tratamiento.

El hidroperóxido de cumeno comprende medios de catalizador altamente efectivos y es preferido para su uso siendo capaz de almacenaje durante largos períodos de tiempo en ausencia de descomposición o de otra degradación. En cualquier caso, debe evitarse el contacto del material catalizador con el agente reductor con anterioridad al uso actual con el fin de eliminar o por lo menos llevar a un mínimo cualquier posibilidad de una pérdida inadvertida de

379573



catalizador.

En general las cantidades aumentadas de polimerización de injerto son logradas con el uso del material catalizador en cantidades aumentadas dentro de los márgenes expuestos en esta memoria con anterioridad. Esta situación está ilustrada con referencia a los datos siguientes los cuales hacen un resumen de los resultados obtenidos en relación con el tratamiento de las muestras de cabello humano con metacrilato de metilo. En cada caso la reducción es llevada a cabo durante un período de 10 minutos utilizando una solución al 6%, acuosa, de tioglicolato de amonio que tiene un pH de 9. La solución reductora es empleada en cantidades de 20 ml. por gramo de muestra de cabello. El tratamiento con la solución oxidante es efectuado en la forma explicada en relación con los ejemplos 17-21. Los resultados obtenidos son detallados en la siguiente tabla:

Tabla 3

Ej. No.	Hidroperóxido de cumeno ml/100 ml.	Alcohol Etilico ml/100 ml.	Metacrilato de metilo ml/100 ml.	Porcentaje de Injerto
22	1	40	8	4,96
23	2	40	8	8,82
24	3	40	8	13,02
25	4	40	8	17,5

Como se podrá notar, son obtenibles cifras de porcentajes de injerto altamente favorables a pesar del uso de períodos de tratamiento de reducción del orden de solamente 10 minutos. Como se podrá observar además, aumen



5 tos relativamente ligeros en la cantidad de catalizador
 empleado sirven para aumentar considerablemente la canti-
 dad de polimerización de injerto. Correspondientemente,
 aumentando la concentración de hidroperóxido de cumeno des
10 de 1 a 4 ml. por 100 ml. de solución permite el logro de
 un aumento correspondiente en el porcentaje de injerto des
 de 4,96 a 17,5 en un aumento casi de cuatro veces. Tales
 cifras deben ser consideradas como que son altamente sig-
 nificativas en vista de los intervalos acortados de trata
15 miento reductor. Es bastante claro que la cantidad de po
 limerización de injerto es altamente sensible y responde
 a la cantidad de catalizador empleado. De nuevo, está en
 primer lugar de importancia de que tales cantidades alta-
 mente beneficiosas de absorción de polímero son asequibles
20 a la temperatura ambiente.

 Como se ha ilustrado en los ejemplos 1 a 16, la
 naturaleza del disolvente empleado en la solución reduc-
 tora es de una importancia vital y afecta notablemente
 la cantidad de polimerización de injerto obtenible en la
25 etapa final de oxidación. Como será rápidamente aparente
 de los ejemplos siguientes, una situación idéntica exis-
 te en lo que respecta a la naturaleza del material disol-
 vente empleado en la solución de monómero oxidante. Esta
 situación es ilustrada por los siguientes ejemplos los
30 cuales hacen un resumen de los resultados obtenidos en
 relación con el tratamiento de las muestras de cabello
 humano con metacrilato de metilo. Los tratamientos reduc-
 tores y oxidantes son idénticos a los descritos en los
 ejemplos anteriores. Como se podrá notar, el disolvente
 empleado para las pruebas experimentales comprende alcohol

2706



etílico con el resto agua.

Tabla 4
Ejemplos 26-29

5

<u>Ej. No.</u>	<u>Hidroperóxido de cumeno ml/100 ml.</u>	<u>Alcohol etílico ml/100 ml.</u>	<u>Metacrilato de metilo ml/100 ml.</u>	<u>Porcentaje de injerto</u>
26	4	37,2	8	10,87
27	4	48,0	8	5,88
28	4	60,0	8	4,85
29	4	80,0	8	0,93

10

15

20

25

30

Como se manifiesta claramente en los resultados dados anteriormente, el empleo de un disolvente orgánico en cantidades aumentadas conduce a la obtención de velocidades de polimerización disminuidas. Se entenderá además que el grado de relación entre la concentración de disolvente orgánico y la velocidad correspondiente de polimerización depende críticamente de la naturaleza del material monómero empleado. Por lo tanto, un componente dado de monómero puede tolerar cantidades abundantes de disolvente orgánico en ausencia de efectos perjudiciales sobre la cantidad de polimerización de injerto. En general, pueden ser esperadas cantidades disminuidas de polimerización en aquellos casos en los cuales el material monómero presenta una solubilidad rápida y relativamente limitada en el disolvente orgánico seleccionado. En cualquier caso, tales parámetros pueden ser rápidamente asegurados en una circunstancia particular. Por lo tanto, si se desearan cantidades disminuidas de injerto, el uso de cantidades aumentadas de disolvente

379573

22 DIC. 70



orgánico pueden muy bien ser dictadas como un medio en particular para lograr las mismas.

Ejemplo 30

5

Una muestra de 22,0 g. de cabello DM-36 es reducida durante 5 minutos con 440 ml. de una solución acuosa al 6% de tioglicolato de amonio a un pH de 9. El cabello es aclarado a fondo y luego tratado durante una hora a 24°C. con 440 ml. de la solución siguiente

10

- 40 g. de ácido itacónico
- 20 ml. de hidroperóxido de cumeno
- 200 ml. de etanol
- diluir a 500 ml. con agua

15

El cabello es luego aclarado y secado en una forma al azar. El cabello contiene 22,4% de ácido itacónico. El cabello es trenzado y humedecido luego a fondo y dejado colgar lacio con pesos hasta que se seque. El cabello es muy lacio. Otra vez, es humedecido a fondo y envuelto en tubos de vidrio y secado en esta forma. Esto da como resultado rizos extremadamente apretados, substancialmente en la forma que han sido envueltos en los tubos de vidrio. El cabello rizado es entonces acondicionado a 85% de H.R. y muestra el siguiente porcentaje de retención de rizo después de los tiempos indicados

20

25

<u>Después de (horas)</u>	<u>% de retención de rizo</u>
0,5	99,3
1,0	98,8
2,0	97,8

30

379573

22 DIC. 19



4,0	96,7
6,0	96,0
24,0	93,0
48,0	92,5

5 El cabello es puesto luego a través de cuatro series de ci
clos cada una que comprenden mojado, estirado, secado, hume
decido, rizado y secado.

En todos los casos el cabello mantiene su forma
 "fijada" después del secado y retiene esta forma después de
 10 una exposición severa y prolongada a una humedad alta
 (60-90% H.R.).

El cabello DM-36 no tratado cuando es sometido a
 un mojado y rizado a fondo, inicialmente no muestra el mis
 mo grado de conformación física de los tubos de vidrio co-
 15 mo el cabello tratado, pero aún más significativamente, des-
 pués de la exposición a la humedad alta (85%) las propieda-
 des de retención de ondulado son como sigue:

	<u>Después de (horas)</u>	<u>% de retención de ondulado</u>
20	0,5	57
	1,0	42
	2,0	36
	4,0	34
	6,0	32
25	24,0	28

Una característica adicional sorprendente del ca-
 bello tratado reside en el hecho de que el cabello estira-
 do permanece substancialmente sin cambiar bajo las condi-
 ciones de humedad alta mientras que el cabello no tratado
 se hace "ensortijado".
 30

379573



27 DEC 1970

Ejemplo 30.A

Se repite el ejemplo 30 empleando los monómeros y cantidades indicadas en lugar de 40 g. de ácido itacónico.

- 5
1. 10 g. de ácido itacónico
 2. 40 g. de ácido itacónico
 3. 15 g. de ácido metilenmalónico
 4. 50 g. de ácido citracónico
 5. 30 g. de ácido maleico
- 10
6. 12 ml./100 ml. de acrilato de etilo
 7. 6 ml./100 ml. de cloruro de vinilo
 8. 25 g. metacrilato de laurilo

Se obtienen resultados excelentes comparables a los del Ejemplo 30.

15

Ejemplo 30.B

El ejemplo 30 es de nuevo repetido modificando el Ejemplo 30 como sigue:

- 20
1. 200 ml. de etanol reemplazado por 100 ml. de acetona
 2. peróxido reemplazado por un peso igual de peróxido de di-terc-butilo
 3. peróxido reemplazado por un peso igual de persulfato de potasio.

25

Ejemplo 31

Una muestra de cabello DM-36 de 20,8635 g. es reducida con 400 ml. de una solución acuosa al 6% de tioglicolato de amonio (pH=9) durante 5 minutos. Este cabello es aclarado a fondo con agua para eliminar el tioglicolato

30

18.12.70

- 45 -

379573

22 Dic. 19



y tratado con la siguiente solución a alrededor de 24°C.

- 32 g. de ácido itacónico
- 16 ml. de hidroperóxido de cumeno
- 160 ml. de etanol
- diluir a 400 ml. con agua desionizada.

El cabello tratado es aclarado con agua y secado. El peso seco es de 24,4543 g. indicando una ganancia de peso de 17%.

Se hacen seis trenzas con el cabello tratado de arriba de las cuales dos son tratadas con citrato de sodio 0,1 M pH=9,5 y dos son tratadas con CaSO₄ 0,1 M. Todas son aclaradas con agua y onduladas en tubos como en el Ejemplo 30. Las cuatro trenzas tratadas después (2-citrato-2-CaSO₄) y las otras dos tratadas con itacónico junto con otras dos trenzas de cabello no tratado con acondicionadas a 85% H.R. y el porcentaje de retención de rizo se anota como previamente. Los resultados son:

Después de (hrs!)	No tratadas	Injertadas solas	Injertadas y con Citrato	Injertadas y con CaSO ₄
0,5	57,0	92	71,4	92,9
1,0	42,0	84,6	59,4	85,8
2,0	36,2	72,5	49,6	78,1
4,0	33,9	71,3	45,9	76,3
6,0	32,8	69,3	44,2	74,6
24,0	28,3	65,0	37,7	68,1

Los datos anteriores demuestran que el cabello tratado con itacónico tiene una estabilidad excelente de su forma bajo una humedad alta; las trenzas tra-

22 DIC. 1970



5 tadas después con sulfato de calcio son algo más estables en su forma y el cabello no tratado tiene muy poca estabilidad. El cabello tratado después con citrato presenta un medio para causar un relajamiento del rizo (estabilidad de forma). Un tratamiento adicional de las trenzas relajadas con citrato, con sulfato de calcio, reestablece las características de retención de forma similares a las creadas inicialmente por el tratamiento con sulfato de calcio descrito arriba.

10 Entre los agentes relajantes apropiados los cuales se ha encontrado que son útiles y efectivos se pueden mencionar los de la clase general de poliácidos y sus derivados, particularmente las sales solubles en agua de ácido cítrico, ácido etilendiamintetraacético, ácido nitrilo-
15 triacético, fitatos solubles en agua, por ejemplo, fitato de sodio y potasio, sales solubles en agua de etano-1-hidroxi-1,1-difosfonatos, sales solubles en agua de ácido metilendifosfónico (por ejemplo, sales trisódicas y tripotásicas), sales solubles en agua de polímeros e interpolí-
20 meros de ácido itacónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido metilenmalónico, ácido mercónico, ácido citracónico, etc.

25 Además del sulfato de calcio, ilustrado arriba, otras sales de metal multivalentes, solubles en agua, pueden ser usadas para "fijar" el cabello. Las sales preferidas son las de los cationes de los metales del Grupo IIA. El anión no es crítico siempre y cuando la sal sea suficientemente soluble en el baño de tratamiento. Los aniones preferidos son sulfato, nitrato, halógeno y ácidos grasos inferiores, por ejemplo formiato, acetato, propionato,
30

379573

2200



y similares.

La estabilidad en la forma, sin igual, del cabello tratado de acuerdo con la presente invención es además ampliamente demostrada por los siguientes:

5

Ejemplo 32

10 Cuatro trenzas son tratadas con monómero como en el Ejemplo 31. Dos de las trenzas son "fijadas" en una forma estirada secándolas con pesos suspendidos de las mismas. Las dos trenzas restantes son tratadas con sulfato de calcio como en el Ejemplo 31 y también "fijadas" estiradas.

15 Dos trenzas adicionales, pero no tratadas, son mojadas a fondo y también secadas en forma estirada. Finalmente un par de trenzas las cuales había sido tratadas mientras eran rizadas en tubos de vidrio con una ondulación permanente comercial casera eran después de arregladas mojadas a fondo y también colgadas rectas con un peso unido. Todas las ocho trenzas, después de secadas en forma recta son
20 acondicionadas a 85% de H.R.; las cuatro trenzas tratadas de acuerdo con la presente invención permanecían substancialmente estiradas. El cabello no tratado algo rizado, mientras que el cabello con la ondulación permanente se rizaba aún más. Esto demuestra la adaptabilidad y estabilidad
25 dad de forma de la presente invención.

Ejemplo 33

Ocho trenzas de 2 g. son preparadas a partir de 16 g. de cabello DM-36. Dos son usadas para control (1 y 2)
30 y las otras seis son reducidas con 20 ml. de tioglicolato

379573



de amonio acuoso al 6% a un pH de 9 por g. de cabello. Son luego lavadas a fondo con agua y tratadas con composiciones como sigue:

5	Trenza No.	Monómero	Peso Inicial			Peróxido de Cume- no/ml.	Ganan- cia en peso
				ml/ETOH	ml/H ₂ O		
	3	8. g. de ácido citra-	2,0195	40	48	4	0,42
	4	cónico	2,1650				0,46
	5	10 ml. de metacrilato de	2,200	40	46	4	0,45
10	6	dimetilaminoetilo	2,246				0,22
	7	10 ml. de metacrilato de	2,204	40	46	4	0,45
	8	metilo	2,177				0,44

15 Las trenzas 3 a 6 son tratadas durante 1 hora y las 7 y 8 durante 30 minutos, todas a 24°C. Las ocho trenzas son entonces remojadas en agua y onduladas en tubos de vidrio.

20 Las trenzas son secadas a 60% de humedad relativa H.R. durante la noche, y luego examinadas a 85% H.R. a intervalos de tiempo desde media hora a 24 horas. El porcentaje de retención del ondulado es promediado para cada par y dado abajo.

25	Trenzas Despues de (Tiempo Hrs).				
	1 y 2	3 y 4	5 y 6	7 y 8	
	1/2	68,0	94	90,3	92,4
	1	52,0	90	81,5	86,4
	2	43,0	87	75,0	81,0
	4	36,8	83,8	70,0	75,0
	6	34,1	82,0	63,6	73,0
	24	31,6	79,0	60,0	68,9

30 Las propiedades sobresalientes de retención son evidentes

18.12.70

379573



de lo dado arriba.

Ejemplo 34

5 En este y en los ejemplos siguientes son dadas técnicas ilustrativas del procedimiento de tratamiento en una etapa.

Una muestra de cabello humano es tratada durante un período de 1 hora a 41°C. con una solución de la siguiente composición:

10

persulfato de potasio	2 partes
metacrilato de metilo	2 partes
acetona	20 partes
ácido clorhídrico 0,095N	17 partes
15 Agua	61 partes.

Después la muestra de cabello es aclarada con agua y secada sobre cloruro de calcio durante 12 horas en una caja seca. La diferencia entre los pesos secos de la muestra de cabello, es decir tomada antes y después del tratamiento es entonces tabulada.

20

La cantidad de poli (metacrilato de metilo) injertado por la muestra de cabello se calcula por diferencia de 10,78%.

25

Ejemplo 35

Se repite el Ejemplo 34 excepto que la solución empleada tiene la siguiente composición:

30

persulfato de potasio	2 partes
metacrilato de metilo	2 partes

379573

22 DIC. 1970



acetona	40 partes
ácido clorhídrico 0,095N	17 partes
agua	43 partes

5 La cantidad de poli (metacrilato de metilo) injertado por la muestra de cabello en este caso se calcula de 7,45%.

10 Como se podrá notar, disminuyendo la cantidad de acetona con respecto a la cantidad de agua presente en el sistema, sirve para favorecer la velocidad de reacción de polimerización de injerto hasta el punto en que se hace posible un aumento casi del 44% en la cantidad de polímero injertado durante el mismo período de tratamiento.

15 Se puede obtener asimismo velocidades más favorables de polimerización de injerto aumentando la concentración de monómero y/o catalizador empleado. Esta situación es ilustrada por el siguiente ejemplo:

Ejemplo 36

20 Se repite el Ejemplo 34 excepto que la solución empleada tiene la siguiente composición:

persulfato de potasio (solución al 4% en ácido clorhídrico 0,09N)	25 partes
ácido clorhídrico	5 partes
25 metacrilato de metilo	5 partes
alcohol metílico	45 partes
agua	30 partes

30 La cantidad de poli (metacrilato de metilo) injertada se calcula en 10,96%. Como se podrá observar la cifra del porcentaje de injerto de polímero se aproxima a la

18.12.70

379573

22 DIC. 1971



obtenida en el Ejemplo 35 a pesar del hecho de que se emplea menos catalizador. Sin embargo, la cantidad total de monómero empleado es aumentada desde 4a5 partes mientras el disolvente empleado comprende metanol.

5

Como se ha ilustrado en los ejemplos 37 y 38, el injerto de polímero puede asimismo ser llevado a cabo empleando mezclas de monómero con las cuales se rinde un producto de queratina que tienen un interpolímero injertado en el mismo.

10

Ejemplo 37

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 34 excepto que la solución empleada tiene la siguiente composición:

15

persulfato de potasio (solución saturada en ácido clorhídrico 0,095N)	15 partes
metacrilato de metilo	2 partes
ácido metacrílico	2 partes
alcohol metílico	15 partes
agua	15 partes

20

La cantidad de copolímero de metacrilato de metilo y ácido metacrílico injertado por la muestra de cabello se calcula en 17,82%.

25

Ejemplo 38

El procedimiento descrito en el Ejemplo 37 es repetido excepto que la solución empleada tiene la siguiente composición:

30

persulfato de potasio (al 4% en una so-

379573



lución tampón pH=4,1)	30 partes
alcohol metílico	20 partes
metacrilato de metilo	2 partes
ácido metacrílico	4 partes

5 La cantidad de copolímero de ácido metacrílico-metacrilato de metilo injertada por la muestra de cabello se calcula en 24,56%. Como se podrá notar en comparación con el Ejemplo 37, aumentando la cantidad total de componente monómero así como el catalizador, correspondientemente aumenta la cantidad de polímero injertado.

10

Ejemplo 39

Se repite el Ejemplo 34 excepto que la solución empleada tiene la siguiente composición:

15	Persulfato de potasio (solución al 4% en ácido clorhídrico 0,09N)	15 partes
	ácido metacrílico	2 partes
	alcohol metílico	15 partes
	agua	15 partes

20 La cantidad de poli ácido metacrílico injertado por la muestra de cabello se calcula en 13,35%.

Ejemplo 40

25 Se repite el ejemplo 34 excepto que la solución empleada tiene la siguiente composición:

	persulfato de potasio (solución al 4% pH=2,5)	40 partes
	alcohol etílico	16 partes
	ácido metacrílico	2 partes

30

La cantidad de poli ácido metacrílico injertado

18.12.70

- 53 -

379573



22010

por la muestra de cabello se calcula en 26,81%.

Como se hace claro por el ejemplo 40, aumentando la cantidad del catalizador empleado se eleva a un aumento de aproximadamente 100% en la cantidad de polímero injertado como se podrá notar en comparación con el Ejemplo 39.

Ejemplo 41

Se repite el Ejemplo 34 excepto que la solución empleada tiene la siguiente composición:

persulfato de potasio (saturado en ácido clorhídrico 0,095N)	15 partes
alcohol metílico	15 partes
metacrilamida	2 partes
agua	15 partes

La cantidad de polimetacrilamida injertada por la muestra de cabello se calcula en 6,77%.

Se obtienen resultados similares a los descritos en los ejemplos anteriores cuando los procedimientos anteriores son repetidos pero empleando en lugar de los componentes monómero ejemplificados los siguientes

- Acrilato de calcio
- acrilonitrilo
- acrilato de butilo
- acrilato de terc-butilo
- acrilato de hexafluoroisopropilo
- metacrilato de alilo
- metacrilato de laurilo
- metacrilato de octadecilo
- metacrilato de 4,5-pentenilo
- metacrilato de 2-hidroxietilo

379573

22 DIC 1970



- 5 acrilato de perfluoroetilo
- metacrilato de glicidilo
- acrilato de 3,4-epoxibutilo
- metacrilato de dimetilaminoetilo
- acrilamida
- N,N-metilen-bis-acrilamida
- ácido itacónico
- ácido citracónico
- ácido maleico

10

Ejemplo 42

15 Para demostrar aún más las propiedades sobresalientes del cabello tratado, las trenzas del Ejemplo 32 (en forma estirada) son vueltas a empapar con agua y otra vez onduladas en los tubos. El porcentaje de retención de ondulado a 85% de H.R. está registrado abajo.

	Después de (hrs.)	No tratadas	Tratadas	Tratadas +CaSO ₄	Permanente Casero
20	0,5	75	94	931	87,0
	1	57	86,5	84,0	74,4
	2	41,3	76,5	73,5	62,7
	4	36,2	70,6	68,5	55,4
	6	33,9	68,2	66,0	52,3
25	24	29,3	62,3	59,3	46,7

Ejemplo 43

30 Las ocho trenzas del Ejemplo 33 son vueltas a mo

18.12.70

379573

22015



jar en agua para eliminar el ondulado y luego vueltas a ondular en tubos de vidrio a 60% de H.R. El porcentaje de retención de ondulado a 85% de H.R. es como sigue:

5

Trenzas

<u>Después de (hrs.)</u>	<u>1 y 2</u>	<u>3 y 4</u>	<u>5 y 6</u>	<u>7 y 8</u>
1/2	77,8	96,3	91,2	94,8
1	56,3	92,0	80,3	88,0
2	43,2	85,0	70,2	79,3
4	33,7	78,2	65,0	75,0
6	32,6	76,4	61,3	70,8
24	21,8	75,5	54,8	65,0

10

15

Ejemplo 44

Las ocho trenzas del Ejemplo 43 son lavadas con champú con 1 ml. de HALO por 2 g. de cabello, aclarado con agua y acondicionadas estiradas (con 50 de peso por trenza) durante la noche a 60% de H.R. Las trenzas son expuestas luego a 85% de H.R. durante 24 horas y medido el porcentaje de contracción.

20

Los resultados son:

25

Trenzas

<u>Después de (Hrs.)</u>	<u>1 y 2</u>	<u>3 y 4</u>	<u>5 y 6</u>	<u>7 y 8</u>
1/2	98,4	100	100	99,2
1	97,6	100	100	99,0
2	96,4	100	100	99,0

30

379573



22010

4	95,5	100	100	98,6
6	96,0	100	100	98,2
24	95,2	100	100	99,5

5

Ejemplo 45

Las trenzas del Ejemplo 44 son otra vez vueltas a ondular, primero remojándolas en agua, luego onduladas en tubos de vidrio y secadas durante la noche a 60% de H.R. Luego son expuestas durante 24 horas a 85% de H.R. y medido, el porcentaje de retención de ondulado. Las cifras aparecen en la tabla dada abajo.

1
10

Trenzas

15

<u>Después de (Hrs.)</u>	<u>1 y 2</u>	<u>3 y 4</u>	<u>5 y 6</u>	<u>7 y 8</u>
1/2	74,4	97,3	92,8	96,6
1	59,1	93,4	84,4	91,1
2	47,3	87,8	75,0	85,8
4	40,0	82,7	68,2	77,8
6	37,2	81,7	65,0	74,7
24	32,7	77,5	60,2	70,0

20

La facultad continuada de las trenzas tratadas como se enseña en esta invención para reproducir el efecto de ondulación después de tratamientos repetidos de estimamiento, lavado con champú, etc. está vívidamente demostrada aquí.

25

En general los materiales queratinosos los cuales han sido expuestos a ambientes que tienden a ser destructivos hacia los mismos exhiben una mayor tendencia a

30

18.12.70

379573



2201219

5 experimentar reacciones más favorables de polimerización,
es decir, velocidades más aceleradas de injerto. Esta situa
ción puede ser explicada probablemente con referencia al
hecho que la fibra de queratina dañada, por ejemplo, es de
estructura más porosa siendo esta última condición más con
ductiva a la penetración de los reactivos dentro de la ma
sa de fibras. Por lo tanto, con referencia al cabello huma
no, por ejemplo, el término "dañado" dentro del contexto
de la presente invención podría significar indirectamente,
10 por ejemplo, cabello blanqueado, cabello con ondulación
permanente, etc. Esto, se encuentra invariablemente que la
adaptabilidad de una muestra dada de cabello a los proce
dimientos aquí descritos puede ser mejorada, por ejemplo,
sometiendo la muestra a uno o más tratamientos prelimina
res de blanqueo, conduciendo varios tratamientos usualmen
15 te a resultados más favorables. Esta situación es ilustra
da con referencia a los siguientes ejemplos los cuales ha
cen un resumen de los resultados obtenidos en relación con
el injerto de metacrilato de metilo al cabello decolorado.
20 En cada caso, la reducción de la muestra de cabello es lle
vada a cabo durante un período de 10 minutos utilizando una
solución de reducción que comprende 5% de bisulfito de so
dio en un sistema disolvente mezcla de etanol (45%) y agua.
La solución reductora es empleada en volúmenes que se apro
ximan a 10 ml. por gramo de muestra de cabello. El trata
25 miento con solución oxidante es llevado a cabo durante un
período de 30 minutos a la temperatura ambiente utilizan
do 20 ml. de solución oxidante por gramo de muestra de ca
30 bello.

379573

22 DIC 1970



Tabla 5
Ejemplos 46-50

Ej. No.	Hidroperóxido de cumeno ml/100 ml.	alcohol etílico ml/100 ml.	metacrilato de metilo ml/100 ml.	No. de tratamientos de decoloración	Porcentaje de Injerto.
5					
46	5	41	12	0	12,21
47	5	41	12	1	17,77
48	5	41	12	2	20,97
49	5	41	12	3	25,26
10					
50	5	41	12	5	38,03

15 Como se podrá notar, el cabello sometido a un solo tratamiento preliminar de decoloración exhibe un 50% de aumento en la cantidad de polímero injertado si se compara con una muestra de control de cabello no decolorado. Además se obtienen aún otras mejoras en los valores de porcentaje de injerto cuando se aumentan el número de tratamientos preliminares de decoloración.

20 Aumentos similares en el injerto de polímero se observa que se obtienen cuando el tratamiento antes descrito es repetido empleando muestras de cabello que han sido sometidas a ondulacion permanente. En los ejemplos 51 a 53 el procedimiento observado es como sigue: En cada caso la reducción es llevada a cabo empleando una solución al 25 5% de bisulfito de sodio en un sistema de etanol (45%) y agua, siendo continuada la reducción durante un período de 20 minutos. Aproximadamente 10 ml. de una solución reductora son empleados por gramo de muestra de cabello. Después de aclarar la etapa de oxidación es efectuada durante 30 aproximadamente 30 minutos a la temperatura ambiente utili

19.12.70

379573



zando 20 ml. de una solución de monómero por gramo de cabello. Los resultados obtenidos son resumidos en la siguiente tabla:

5

Tabla 6
Ejemplos 51 a 53

Ej. No.	Hidroperóxido de cumeno ml/100 ml.	alcohol etílico ml/100 ml.	Metacrilato ml/100 ml.	Número de tratamientos de permanentes caseras	Porcentaje de injerto
10 51	5	41	12	0	14,50
52	5	41	12	1	102,98
53	5	41	12	2	115,73

15 Como se desprende claramente de los datos dados arriba, son logrados aumentos notables en la cantidad de injerto en relación con el tratamiento del cabello con ondulación permanente, un aumento aproximado de 8 veces se ha notado en el caso de un solo tratamiento preliminar de decoloración. Como se señalado previamente, las velocidades de injerto de polímero pueden parecer atribuibles a la porosidad aumentada característica del cabello previamente dañado.

20

25

En cada uno de los siguientes ejemplos es tratado cabello humano con la composición detallada en la siguiente tabla, significando los datos partes en peso, durante 30 minutos a la temperatura ambiente, habiendo sido previamente reducidas cada una de las muestras de cabello con una solución al 6% de tioglicolato que tiene un pH de alrededor de 9.

30

379573



Tabla 7

		<u>Ejemplo No.</u>					
		<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	<u>59</u>
5	hidroperóxido de cumeno	3	3	3	3	3	3
	alcohol etílico	30	18	26	47	--	28
	acetona	--	--	--	--	60	--
	acrilato de calcio	5	--	--	--	--	--
	agua	42	30	21	73	25	25
10	acrilonitrilo	--	5	--	--	--	--
	acrilato de butilo	--	--	5	--	--	--
	5-butil-acrilamida	--	--	--	5	--	--
	acrilato de hexafluoro isopropilo	--	--	--	--	5	--
15	metacrilato de alilo	--	--	--	--	--	5
	cantidad de polímero injertado (1%)	15,9	11,5	18,4	16,2	11,7	13,3

20 Los ejemplos 46 y 49 siguen el procedimiento general de múltiples etapas de los Ejemplos 1 a 16 y similares.

25 En cada caso la cantidad de polímero injertado por las fibras de cabello se compara favorablemente con los valores descritos en el ejemplo anterior. Además, los resultados obtenidos tienden a establecer la superioridad relativa de los iniciadores organo-solubles, siendo los del tipo soluble en agua algo menos conductivos a velocidades altamente aceleradas de injerto de polímero.

30 Como se ha mencionado anteriormente, el uso de una sal de haluro soluble en agua en la solución de monómero puede ser ventajoso. Esto queda demostrado en los si

379573



27-012-006

güentes ejemplos en los cuales se usa cabello humano, pesando cada muestra $1 \pm 0,003$. En cada caso la muestra de cabello es sometida a un tratamiento de reducción durante un período de 15 minutos utilizando una solución acuosa de tío glicolato de amonio (6%) que tiene un pH de 9. Cuando se completa el tratamiento de reducción, la muestra de cabello es aclarada a fondo de manera que se elimine el agente reductor residual. Después de ello, la muestra de cabello reducida es tratada con una solución de monómero de composición especificada durante un período de 1 hora a una temperatura de 41°C . Se emplea aproximadamente 27 ml. de solución de monómero por gramo de cabello tratado. La cantidad de polímero injertado se calcula como el porcentaje de aumento de peso seco después de secado durante 12 horas sobre cloruro de calcio en una caja seca. Los resultados obtenidos son resumidos en la Tabla 8.

Tabla 8

Ej. No.	Conc. meta-crilato de metilo (%)	Conc. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (%)	Conc. éter monometílico de glicol (%)	Conc. bromuro de litio (%)	Injerto %
20 60	1,85	0,37	19,0	0,00	4,45
61	1,85	0,37	19,0	7,40	9,92
62	1,85	0,37	19,0	14,81	11,82
25 63	1,85	0,37	19,0	22,22	12,94
64	1,85	0,37	19,0	25,33	14,94
65	1,85	0,37	19,0	29,18	13,68

30 Resultados similares a los descritos arriba son obtenidos.



nidos cuando el procedimiento descrito es repetido pero em-
pleando en lugar de hidroperóxido de cumeno materiales ta-
les como peróxido de di-butilo, hidroperóxido de terc-butí-
lo, peróxido de benzoílo, ácido paracético y peróxido de
5 hidrógeno. Como se ha mencionado anteriormente, el uso de
ciertos de los iniciadores antes mencionados mostró ser par-
ticularmente ventajoso en vista de su superior estabilidad,
facilidad de manejo, etc. En lugar del persulfato de pota-
sio vienen a obtenerse resultados similares usando persul-
10 fato de sodio, persulfato de amonio y ácido persulfúrico.
En cualquier caso, debe notarse que el material iniciador
seleccionado para su uso puede ser uno cualquiera de los
convencionales empleado en la polimerización inducida de ra-
dicales libres de monómeros del tipo de vinilo. Se entende-
15 rá, desde luego, que compuestos específicos de monómero pue-
den prestarse a un uso más efectivo con tipos delimitados
de compuestos iniciadores. En cualquier caso tales conside-
raciones pueden ser resueltas rápidamente por el práctico
en una circunstancia en particular para determinar con ello
20 los modos óptimos de proceder.

Además, el empleo de substratos de queratina dis-
tintos del cabello humano conduce a resultados similares y
particularmente con el uso de lana, fibras sintéticas de
queratina y pelo animal. El procedimiento de la presente
25 invención prueba ser singularmente adaptable para su uso
en relación con los últimos materiales mencionados ya que
una amplia diversidad de tratamientos de modificación son
posibles para efectuar con ello cambios en la receptividad
de tintes, tacto, etc. Por lo tanto, uno o más de una am-
30 plia diversidad de substratos queratinosos pueden ser modi-

379573

27610.37



5 ficados con efectividad por el procedimiento descrito en
esta memoria. Por lo tanto, la investigación indica que el
contenido de humedad de equilibrio del material queratinoso
seleccionado para el tratamiento puede ser alterado contro
lando correspondientemente la cantidad polímero injertado
en el mismo. En general se ha asegurado que el porcentaje
de vapor de agua absorbido por el cabello con polímero in-
jertado, por ejemplo, poli(metacrilato de metilo), es dis-
minuído en una cantidad la cual es aproximadamente igual
10 al porcentaje de polímero injertado.

Ejemplo 66

15 Este ejemplo ilustra el uso de persulfato de amo-
nio en el procedimiento de tratamiento de etapas múltiples.

Una muestra de un gramo de cabello DM-36 es re-
ducida durante 3 minutos con 20 ml. de una solución acuosa
al 6% de tioglicolato de amonio (pH=9). El cabello es en-
tonces aclarado a fondo con agua y luego tratado con 20 ml.
20 durante una hora a 21,1°C. de una solución que consiste en:

6 g. ácido itacónico

4 g. persulfato de amonio

10 mls. etanol

a 100 ml. con agua desionizada

25 El cabello tratado exhibe substancialmente las
mismas propiedades que se describieron en los ejemplos an-
teriores.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en Estados Unidos de América, el 29 de Mayo de
30 1969, bajo el N° 829.116, se acoge a los beneficios del

22 010.1970



Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Un método para producir un cabello en una configuración física deseada, teniendo dicho cabello fijado al mismo un monómero polimerizable olefínicamente insaturado, que comprende las etapas de colocar dicho cabello mientras está mojado en una configuración física deseada y después fijar dicho cabello secándolo mientras está todavía en dicha configuración física, estando caracterizado dicho cabello fijado por un alto grado de estabilidad en la retención de su forma bajo condiciones de una humedad alta estando caracterizada además por una pérdida sustancialmente total de su estabilidad para la retención de su forma cuando se moja, por lo cual dicho cabello puede volver a ser fijado repetidamente en la misma configuración física o en diferentes configuraciones físicas, cada vez que el cabello es mojado y secado.

15

20

25

2.- Un método como se define en la reivindicación 1 en el cual dicho monómero está presente en una forma polimerizada.

3.- Un método como se define en la reivindicación 1 en el cual dicho monómero a sido copolimerizado por

30

379573

19.12.70

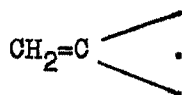


22610.19

injerto a dicho cabello.

4.- Un método como se define en la reivindicación 1 en el cual dicho monómero ha sido fijado por polimerización de radicales libres del mismo en presencia de un iniciador de peróxido y cabello reducido.

5.- Un método como se define en la reivindicación 4 en el cual dicho monómero es un monómero de vinilo que contiene por lo menos un grupo de la fórmula



6.- Un método como se define en la reivindicación 5 en el cual dicho monómero es metacrilato de metilo.

7.- Un método como se define en la reivindicación 5 en el cual dicho monómero es metacrilato de laurilo.

8.- Un método como se define en la reivindicación 5 en el cual dicho monómero es aminoetilmetacrilato de dimetilo.

9.- Un método como se define en la reivindicación 1 en el cual dicho monómero es ácido itacónico.

10.- Un método como se define en la reivindicación 2 en el cual dicho monómero es fijado en presencia de un iniciador de persulfato soluble en agua.

11.- Un método para producir cabello es una configuración física deseada que comprende reducir, con un agente reductor, dicho cabello para convertir por lo menos alguno de los enlaces disulfuro presentes en el mismo en la forma de mercaptano, eliminar dicho agente reductor, después tratar dicho cabello con un monómero polimerizable olefinicamente insaturado y un iniciador de peróxido capaz de

379573



liberar especies de radicales libres en presencia de grupos mercaptano, aclarar dicho cabello para eliminar el monómero e iniciador que no han reaccionado y fijar luego dicho cabello mientras está mojado en una configuración física deseada y secar dicho cabello en tal configuración física con lo cual se obtiene un alto grado de estabilidad de retención de la forma de dicho cabello, estando caracterizado además dicho cabello por una pérdida substancialmente completa de la estabilidad de la retención de la forma cuando se moja a fondo y además estando caracterizado porque es capaz de volver a ser fijado repetidamente en la misma configuración física o en distinta configuración física cada vez que el cabello es mojado y secado.

5

10

15

12.- Un método como se define en la reivindicación 11 en el cual dicho monómero es ácido itacónico.

13.- Un método como se define en la reivindicación 11 en el cual dicho monómero es metacrilato de metilo.

20

14.- Un método como se define en la reivindicación 11 en el cual dicho iniciador es hidroperóxido de cumeno.

15.- Un método como se define en la reivindicación 11 en el cual dicho agente reductor es tioglicolato de amonio.

25

16.- Un método como se define en la reivindicación 11 en el cual dicho agente reductor es tioglicolato de amonio, el monómero es ácido itacónico y el iniciador es hidroperóxido de cumeno.

30

17.- Un método como se define en la reivindicación 11 que incluye la etapa de tratar dicho cabello esta

379573



22010

ble en su forma con un agente relajador.

18.- Un método como se define en la reivindicación 17 en el cual dicho agente relajador es un citrato soluble en agua.

5 19.- Un método como se define en la reivindicación 11 que incluye tratar dicho cabello con un catión multivalente del Grupo IIA después de la eliminación de monómero e iniciador que no han reaccionado.

10 20.- Un método para producir cabello en una configuración física deseada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

22.12.70

P.A.

379573

19.12.70

MJP/-