

380 121

P.- 44.855

U.S. Ser
Nos. 829.095, 829.096
y 829.097

380 121

20 ENE



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION: P C
CLASE <u>A61</u>
SUBCLAS <u>k</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de COLGATE-PAULMOLIVE COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA MODIFICACION DE UN SUSTRATO QUERATINOSO"

(Clase Internacional A61k)

11.1.71.

380 121



La presente invención se refiere en general al tratamiento de sustratos queratinosos y en particular a la creación de nuevos procedimientos para la modificación de las propiedades de las sustancias queratinosas tipificadas, por ejemplo, por cabello, lana, etc.

Como es bien conocido, los materiales queratinosos pueden ser modificados en términos de sus propiedades químicas y/o físicas por un procedimiento apropiado, por ejemplo, el tratamiento del cabello humano con el propósito de ondulación permanente u otros acondicionamientos, siendo descritas las técnicas relevantes en la bibliografía publicada lo mismo en patentes que en otras cosas. Por lo tanto, y con respecto al tratamiento del cabello humano con el propósito de impartir un rizo al mismo, el procedimiento convencional usualmente implica un tratamiento inicial de impregnación del cabello con una solución reductora apropiada con lo cual se depositan cantidades predeterminadas de un agente reductor sobre las fibras individuales del cabello. Después se lleva a cabo la modificación química y/o física del cabello tratando el mismo con una solución oxidante apropiada en una forma conocida. Los materiales necesarios para la ejecución de tales técnicas son bien conocidos en la técnica y están comercialmente disponibles en una amplia diversidad de formas. A pesar del hecho de que las técnicas del tipo antes descrito son explotadas en un grado importante a escala comercial, tales métodos se ha encontrado, sin embargo, en la práctica, que están sometidos a una o más desventajas que tienden a restar considerablemente de ser comercialmente deseables. Quizás la objeción principal

30
11.171.



5 concierne al fallo de tales técnicas a proporcionar un
marcado final del cabello que posea una estabilidad ópti-
ma de retención de la forma, higroscopicidad, etc., sien-
do el último desiderátum de primordial importancia en lo
que se refiere a la obtención de una flexibilidad óptima
del cabello desprovista de fragilidad, dureza, etc. inde-
seables. Otras desventajas encontradas que caracterizan
los procedimientos conocidos para el tratamiento del ca-
bello incluyen, por ejemplo, su tendencia objetable a ren-
10 dir un producto de cabello con un cuerpo, grosor, brillo,
etc. inferiores. También se ha asegurado en la práctica
que muchas de las composiciones necesarias para su uso
en tal tratamiento rinden característicamente depósitos
de película deficientes en el grado requerido de adhesión,
15 exhibiendo el depósito final de película una tendencia al
tamente objetable a volverse escamas, secarse hasta dejar
un depósito duro quebradizo y/o decolorar el cabello. Co-
mo se hará rápidamente evidente, el que ocurra uno o más
de los defectos anteriores será suficiente para echar a
20 perder cualquier posibilidad de lograr la apariencia bri-
llante deseada.

Otras desventajas que se encuentran en el
uso de las composiciones acondicionadoras de cabello dis-
ponibles comercialmente en la actualidad incluyen su ten-
25 dencia pronunciada a romper o afectar destructivamente
de otra forma la integridad estructural, es decir, propie-
dades de resistencia de la fibra de queratina per se, por
ejemplo, propiedades elásticas, características de resis-
tencia a la tracción, etc. Las deficiencias en este area
puede probarse que son intolerables ya que estos efectos
30

11.1.71.

380 121

ZUEN



5 son manifestados invariablemente en forma de un cabello opaco, sin vida, altamente difícil de manejar. En otros casos se ha encontrado que las características de recepti-
10 vidad de tinte del sustrato queratinoso seleccionado para su tratamiento son deterioradas seriamente por un trata-
miento de acondicionamiento dado. Como se entenderá, los requisitos fundamentales impuestos sobre un tratamiento de acondicionamiento de cabello dado, pueden variar consi-
15 derablemente; por lo tanto, el tratamiento implicado pue-
de ser uno adaptado primordialmente para comunicar rizo o
20 recíprocamente puede ser uno diseñado para proporcionar una mejora selectiva en una o más de propiedades tales como resistencia a la tracción, elasticidad, receptividad de tinte, cuerpo, consistencia, etc.

15 Como resultado de lo anterior, una activi-
dad industrial considerable se ha centrado sobre las in-
vestigaciones y desarrollo de métodos y composiciones
adaptados particular y beneficiosamente para su uso en
relación con las técnicas diseñadas para permitir modifi-
20 caciones a propósito en las propiedades de los sustratos queratinosos incluyendo cabello, lana, etc. De acuerdo con la presente invención se ha encontrado que una o más propiedades de los sustratos queratinosos tales como ca-
25 bello, lana, etc., pueden ser sinérgicamente modifica-
das de acuerdo con requisitos predeterminados por medio de tratamientos y por el empleo de composiciones especifi-
cadas como se han descrito antes.

Los procedimientos de esta invención impli-
can generalmente una modificación del sustrato queratino-
30 so de manera que sea efectivo para el propósito de inte-

30
11.1.71.

380 121

CUEN



ractuar con un catalizador que produce radicales libres para hacer al último capaz de polimerizar compuestos monómeros.

5 Uno de los procedimientos para efectuar tal resultado comprende (1) tratar un sustrato que contiene queratina con un agente reductor capaz de reducir el disulfuro a sulhidrilo, es decir, mercapto, llevándose a cabo dicho tratamiento durante un tiempo suficiente para efectuar la reducción de dicho sustrato, (2) eliminar el residuo del agente reductor de dicho sustrato y
10 (3) tratar después dicho sustrato reducido con una solución oxidante que comprende (a) un material catalizador de peróxido, es decir, un iniciador capaz de liberar especies radicales libres en presencia de mercaptano, siendo dichas especies de radicales libres capaces de iniciar
15 la polimerización del monómero de vinilo y (b) un compuesto de monómero de vinilo que contiene por lo menos un grupo de la fórmula



y capaz de experimentar polimerización en presencia de dicho iniciador de peróxido.

La evidencia experimental indica que tiene lugar una reacción de polimerización como resultado de un contacto mutuo e íntimo del peróxido, iniciador, monómero de vinilo y queratina reducida, proporcionando la última una alta densidad de población de sitios "activos" en forma de disulfuros reducidos, es decir, grupos mercapto o sulfhidrilo. Como se podrá apreciar, los enlaces de disulfuro presentes en las sustancias que contienen
25
30
11.1.71.

380 121



5 queratina representadas por cabello, lana, etc., compren-
den grupos reducibles que son capaces de convertirse en
sulfhidrilo en presencia de agentes reductores relativa-
mente fuertes tales como ácido tioglicólico. Los grupos
10 sulfhidrilo así creados como resultado del tratamiento de
reducción, exhiben una tendencia pronunciada a interac-
tuar con compuestos iniciadores de peróxido con el resul-
tado de una generación in situ de especies de radicales
libres, proporcionando las últimas medios para iniciar la
15 polimerización de monómeros del tipo de vinilo. Por lo
tanto, la porción predominante de la iniciación de la po-
limerización de monómero de vinilo así como la propaga-
ción está limitada a los sitios de reducción presentes
en el sustrato de queratina. En esta forma el polímero
20 resultante, el cual es injertado al cabello o fibra de
lana, según el caso, es actualmente integral, tanto en el
sentido físico como químico, con tal fibra.

Se reconoce, desde luego, de que ha sido
previamente propuesto tratar sustratos queratinosos tal
20 como la lana con una solución de monómero en presencia de
un sistema catalizador redox capaz de liberar radicales
libres bajo las condiciones de tratamiento, funcionando
tal tratamiento significativamente para comunicar al sus-
trato una o más propiedades deseables. Sin embargo, el
25 procedimiento difiere críticamente sobre la metodología
de la técnica anterior en varios aspectos vitales.

Así, la práctica eficaz del procedimiento
presente requiere que el tratamiento de reducción sea su-
ficiente para lograr una reducción substancial del sustra-
30 to de queratina, es decir, que el grado de conversión de
11.1.71.



los enlaces disulfuro a grupos mercaptano sea tal que permita la modificación deseada del sustrato de queratina por tratamientos subsiguientes con una solución oxidante. Lo anterior debe diferenciarse de aquellos tratamientos convencionales en la técnica y los cuales proporcionan una impregnación simple de la fibra de cabello con el agente reductor. De acuerdo con los últimos métodos, nada se obtiene en lo que respecta a la reducción química del sustrato de queratina, siendo diseñado tal tratamiento solamente con el propósito de depositar sobre dicho sustrato cantidad suficiente del agente reductor para reaccionar con una solución oxidante aplicada a continuación. Correspondientemente, el sustrato de queratina permanece inafectado substancialmente, por lo menos en el sentido químico, por la solución reductora, sirviendo la queratina principalmente como conductor. Por lo tanto, cuando se procede de acuerdo con tales métodos, la solución de monómero que contiene catalizador, introducida en un paso posterior en el tratamiento, reacciona con el agente reductor per se, de manera que es diferenciada de la sustancia queratinosa, estando limitada la reacción de oxidación - reducción a aquellas porciones del sustrato que contienen la solución reductora previamente depositada. En oposición, el tratamiento inicial de reducción creado por la presente invención da como resultado una modificación química del sustrato de queratina, es decir, reducción de disulfuro a mercaptano. Por lo tanto, el sustrato por sí mismo, ya sea cabello, lana, etc. sirve como componente del agente reductor del sistema catalizador redox liberador de radicales, siendo activado el sistema catali

30
11.1.71.

380 121



zador por la adición subsiguiente de la solución oxidante. Con el fin de asegurar tal estado es imperativo, cuando se procede de acuerdo con el método descrito arriba, que una etapa de aclarado sea interpuesta entre las etapas de reducción y oxidación, con el fin de llevar a un mínimo cualquier posibilidad de que el agente reductor permanezca, como tal, en el sustrato que es tratado. La importancia de la operación de aclarado como un paso crítico en la secuencia del procedimiento creado en esta invención se hará rápidamente evidente con referencia a la siguiente discusión. Como se reconocerá, los agentes reductores cuando se aplican tenderán a impregnar el total de volumen ocupado por el sustrato de queratina. Por lo tanto, con referencia al cabello, la solución reductora se depositará en gran cantidad en el espacio libre o intersticios entre las fibras del cabello individuales presente en dicho sustrato y, más particularmente, en o cerca de la superficie de la fibra. El grado de acumulación del agente reductor en tales zonas dependerá, desde luego, de varios factores incluyendo la cantidad de solución reductora empleada, las condiciones de tratamiento, por ejemplo, tiempo, temperatura, etc., condición del sustrato de queratina, es decir, grado de porosidad, etc. Como se reconocerá rápidamente, cuando se pone en contacto la solución de iniciador - monómero con el sustrato de queratina, bajo condiciones que favorecen la polimerización del monómero de vinilo, la reacción de formación de polímero no estará en forma alguna limitada a los contornos inmediatos de las fibras del cabello sino que, desde luego, procederá por completo en las zonas de espacios libres descritas an

30
11.1.71.



5 teriormente 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 al interenlace de sustrato; por lo
10 tanto, en el caso del cabello la polimerización de solu-
ción puede ocasionar un enredo no controlable de las fi-
bras del cabello dando como resultado la formación de nu-
dos, enredos y otras irregularidades, siendo el último
altamente opuesto al rápido manejo del cabello. Las últi-
15 mas desventajas son, desde luego, completamente elimina-
das cuando se procede de acuerdo con la secuencia en par-
ticular de operaciones que comprenden el procedimiento
ideado en la presente invención. Por lo tanto, el empleo
obligatorio de la operación intermedia de aclarado por la
20 cual se elimina por completo el agente reductor del sus-
trato queratinoso que es tratado, asegura que no ocurra
la polimerización de solución hasta un grado apreciable,
estando limitada la polimerización substancialmente con
exclusividad al material queratinoso, es decir, la fibra
25 del cabello. Se obtiene este resultado necesariamente ya
que cada fibra reducida de cabello proporciona un lugar
para la generación in situ de especies de radicales li-
bres de iniciación de polimerización, y esta polimeriza-
ción procede "dentro" en lugar de "fuera" de la fibra del
cabello.

 A pesar de que cualquiera de los compues-
tos de agentes reductores empleados convencionalmente en
la técnica para el tratamiento de sustratos queratinosos
pueden ser empleados con ventaja al llevar a cabo el pro-
cedimiento bajo la presente invención, se nota que se ob-

30
11.1.71.

380 121

20 ENE 1971



5 tienen resultados particularmente beneficiosos con los del tipo más activo. Son preferidos agentes reductores de elevada fuerza, siendo más conductivos a una práctica más económicamente posible así como a cierto control de calidad. Por lo tanto, el uso de agentes reductores más fuertes evita la necesidad del uso de períodos prolongados de tratamiento con un agente reductor mientras que permite el logro de una reducción sustancial de sustrato.

10 Además de eliminar cualquier posibilidad de una polimerización sustancial de la solución, la presente invención hace además posible la realización de una absorción aumentada de polímero cuando se compara con los métodos de la técnica anterior. Por lo tanto, cuando se procede de acuerdo con la presente invención, aumentos

15 múltiples en la cantidad de polímero que puede ser injertado en el sustrato de queratina en períodos reducidos de tiempo pueden ser rápidamente obtenidos. Más específicamente, el procedimiento actual de polimerización de injerto es eminentemente capaz de rendir del orden de por lo

20 menos un aumento de diez veces la cantidad de polímero injertado cuando se compara con las técnicas del arte anterior llevadas a cabo bajo circunstancias análogas. De principal importancia y quizás el rasgo saliente que caracteriza la presente invención, es el hecho de que el tratamiento puede ser llevado a cabo bajo condiciones reduci-

25 das de temperatura, es decir, una temperatura que se aproxima solamente a 18 a 23°C. Por vía de comparación, la práctica eficaz de los métodos descritos en la técnica anterior invariablemente requiere el uso de valores extremadamente altos de temperatura, es decir, aquellos que se

30
11.1.71.

380 121



aproximan a por lo menos 60°C.; en efecto, el requerimien-
to de una temperatura alta aparentemente constituye una
limitación en la operabilidad de tales procedimientos ya
que los esfuerzos para efectuar tal tratamiento pero em-
5 pleando temperaturas substancialmente menores de 60°C.
son echados a perder por el fallo en ocurrir la reacción
de formación de polímero en un grado en consonancia con
la práctica asequible.

10 Como será evidente, la secuencia de opera-
ciones que comprende el procedimiento antes descrito im-
plica necesariamente el empleo de una etapa reductora co-
mo recurso inicial. Esta cronología en particular es nece-
saria ya que el sustrato de queratina debe funcionar como
agente reductor durante la fase de oxidación o polimeriza-
15 ción. Por el contrario, los métodos proporcionados hasta
ahora permiten una variación notable en la secuencia del
procedimiento hasta el extremo de que la etapa de oxida-
ción puede ser llevada a cabo con anterioridad a la de
reducción sin que de forma alguna se destruya o de otra
20 forma se impidan los objetivos del tratamiento. De hecho
en algunos casos la oxidación preliminar comprende una
realización preferida. Esta situación sirve para subrayar
la importancia relativa de la función ejercida por el sus-
trato queratinoso en tales métodos de la técnica anterior;
25 como se hará rápidamente obvio, el sustrato de queratina
es inerte y sirve meramente como portador para la solu-
ción reductora, o alternativamente oxidante, y en ninguna
forma participa funcionalmente en la reacción redox dando
motivo a la generación de las especies de radicales libres.
30 El sustrato proporciona meramente el material sobre el

11.1.71.

380 121



5 cual se va a actuar con el tratamiento redox. Por vía de contraste, el sustrato de queratina en el procedimiento de la presente invención proporciona una función de dos partes, a saber, (1) el agente reductor y (2) el material que se va a modificar.

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

1. Reducción

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

30
11.1.71.

380121

20EN



rina; trihidroximetilfosfina -el último material puede también ser generado in situ a partir del cloruro de tetra-quis-hidroximetilfosfonio-, y similares. Como se ha indicado anteriormente, se prefieren los agentes reductores fuertes. Sin embargo, tal preferencia está basada esencialmente sobre las consideraciones de operabilidad, por ejemplo, reducción del tiempo de tratamiento. Por lo tanto, agentes débiles de reducción pueden ser empleados; sin embargo, el uso de tales materiales implica correspondientemente períodos más largos de tratamiento con lo cual se logra el grado deseado de reducción del sustrato de queratina. El agente reductor puede ser proporcionado en forma de una solución acuosa simple o alternativamente en un sistema disolvente mixto con disolventes orgánicos miscibles en agua tal como los mono- y polihidroxialcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, etc.; otros glicoles, por ejemplo, monometil-éter de etilenglicol, etc. La selección de un sistema disolvente en particular estará algo influenciada por la naturaleza del agente reductor empleado.

Por lo tanto, y en lo que respecta a las sustancias de agente reductor enumeradas con anterioridad, se encuentra usualmente beneficioso emplear sistemas disolventes 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 tal sustancia sea empleada en cantidad suficientes

11.1.71.

380 121



para favorecer la solubilidad del monómero y/o cataliza-
dor en el medio de reacción. Sin embargo, el exceso de
disolvente orgánico en el caso de los monómeros organo-so-
lubles, insolubles en agua, debe ser evitado con el fin
5 de llevar a un mínimo los problemas asociados con el con-
tacto 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 condición para una eje-
10 cución óptima y no para operabilidad. En general las con-
centraciones aumentadas de disolvente orgánico conducen a
velocidades reducidas de absorción de polímero por el sus-
trato de queratina durante el tratamiento con la solución
oxidante que contiene monómero. Esto puede ser debido a
15 uno o varios factores. Como se entenderá, alguna cantidad
del disolvente empleado en el tratamiento de reducción
permanece en el sustrato a pesar del uso de una etapa in-
termedia de aclarado. Por lo tanto, el empleo de sistemas
disolventes "reductores" en los cuales el componente de
20 monómero subsiguientemente introducido exhibe una solubi-
lidad relativamente no limitada puede servir para reducir
efectivamente la velocidad de absorción del polímero por
el sustrato de queratina ya que la afinidad del monómero
para el disolvente excede a su afinidad para el sustrato
25 de queratina. Con respecto a los materiales disolventes
enumerados previamente, se ha encontrado que los alcanol-
les inferiores tales como los tipificados por el alcohol
etílico, proporcionan una ventaja particular para su uso
en la presente invención. En cualquier caso, la realiza-
30 ción óptima de las ventajas hechas posibles por la presen-

11.1.71.

380 121



te invención, puede ser obtenida por el uso de un disolvente orgánico miscible en agua en concentraciones que varían desde alrededor del 50% en peso de la solución, con el resto agua, es decir desde 0 al 50% en peso, siendo particularmente preferido un margen desde alrededor del 20 al 45%. Se recomienda además que la solución reductora utilizada sea saturada sustancialmente con un agente reductor, estableciendo la evidencia experimental la obtención de mayores velocidades de absorción del polímero con concentraciones aumentadas de agente reductor, obteniéndose características óptimas de ejecución con el uso de soluciones saturadas. La cantidad de agente reductor necesaria para proporcionar una solución saturada dependerá, desde luego, principalmente de su solubilidad en el sistema disolvente empleado. Tales datos limitativos de solubilidad pueden ser deducidos rápidamente en una circunstancia particular por una investigación de rutina en el laboratorio.

La concentración de agente reductor empleado puede variar dentro de límites relativamente amplios dependiendo entre otras cosas del poder reductor de tal material. Por ejemplo, las sales solubles en agua del ácido tioglicólico, por ejemplo, tioglicolato de amonio, pueden ser empleadas con efectividad en concentraciones que se aproximan al 6% en peso de solución para rendir con ello un pH de aproximadamente 9. Las soluciones del derivado de tioglicolato pueden ser preparadas rápida y convenientemente diluyendo, por ejemplo, ácido tioglicólico de 98% con agua y después aumentando el pH por medio de la adición de hidróxido de amonio concentrado. El bi-

11.1.71.

380 121



5 sulfito de sodio comprende un agente reductor algo más débil y por lo tanto el uso efectivo de tal material requiere su empleo en concentraciones algo más grandes. En cualquier caso, se encuentra en general que son logrados resultados beneficiosos con el uso de un agente reductor a concentraciones que varían 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, debe ser evitado exceso de acidez.

10 Como se ha indicado previamente, la duración del tratamiento de reducción variará dependiendo de una diversidad de factores incluyendo la concentración de la solución reductora, la naturaleza y grado del sustrato queratinoso que es tratado, y similares. De cualquier forma, 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 sustrato queratinoso.

15 La solución reductora puede también contener cantidades variantes de uno o más ingredientes añadidos de una naturaleza opcional con propósitos de aumentar o resaltar de otra manera la facultad total de la solución reductora. Así, por ejemplo, los agentes humectantes pueden ser incorporados con propósitos de reducir el valor de la tensión superficial al límite entre el sustrato queratinoso y la solución reductora para favorecer

30
11.1.71.

380121



con ello la penetración de la solución reductora dentro de la masa física que comprende dicho sustrato. Los materiales tensioactivos preferidos para tales propósitos comprenden los no iónicos, es decir, los del tipo polioxialcohilados a pesar de que se ha encontrado que ciertos materiales aniónicos por ejemplo sulfonatos, pueden ser así mismo empleados con ventaja.

El volumen total de la solución reductora empleada para el tratamiento variará asimismo dependiendo de nuevo de factores tales como la concentración y actividad de la solución, la naturaleza del sustrato queratinoso, etc. En cualquier caso, cantidades óptimas de una solución reductora pueden ser determinadas rápidamente en una circunstancia particular por medio de una investigación rutinaria.

2. Aclarado

Cuando se completa el procedimiento de reducción descrito anteriormente, el sustrato queratinoso bajo tratamiento es enseguida aclarado a fondo de manera que se asegure la eliminación sustancialmente completa del residuo de agente reductor que no ha reaccionado. Esto puede ser logrado con efectividad por una simple operación de lavado con agua. No se encuentran dificultades en particular en lo que se respecta a la ejecución de esta etapa ya que los agentes reductores, siendo solubles en agua, son eliminados rápidamente por el tratamiento de aclarado con agua. Debe hacerse hincapié otra vez, sin embargo, en que la operación de aclarado, a pesar de ser simple en su ejecución, comprende sin embargo una fase altamente crítica e importante en el procedimiento descri

11.1.71.

380121



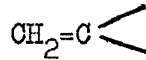
to en esta memoria ya que la eficiencia del tratamiento por entero depende críticamente de la misma. Como se ha descrito con anterioridad, el propósito primordial del tratamiento de aclarado es el de eliminar o llevar a un
5 mínimo cualquier posibilidad de polimerización que ocurra a cualquier grado sustancial dentro del volumen de los intersticios o huecos del sustrato queratinoso. En esta forma las dificultades asociadas con el entrelazado, nudos, enredos, etc., de la masa queratinosa, son evitadas.

10 3. Oxidación

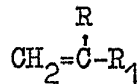
El tercer paso en la secuencia de operaciones prescrito de acuerdo con la presente invención, comprende la oxidación. Los ingredientes esenciales de la solución de oxidación empleada en el tratamiento del sustrato queratinoso comprende monómero y un iniciador de peróxido que libera radicales libres. La naturaleza del material monómero empleado no es particularmente crítica aparte del requisito obvio de que el material polimérico obtenido con él sea inocuo hacia el medio ambiente total
15 comprendiendo el sustrato de queratina teniendo referencia a, por ejemplo, la piel humana como sería el caso con aplicaciones sobre el cuero cabelludo al cabello humano, los tejidos, en el caso de la lana, etc. Por lo tanto, el componente monómero puede ser seleccionado a partir de un
20 margen relativamente amplio de materiales y, en general, abarcando los compuestos de vinilo capaces de experimentar polimerización en presencia de un catalizador que libera radicales libres. En general, los materiales monómeros preferidos para su uso en esta invención comprenden
25 los que contienen por lo menos un grupo de la fórmula

30
11.1.71.

380121



Por consiguiente, tanto los compuestos mono- como poli-etilénicamente insaturados, son tenidos en cuenta para su uso en esta invención. Tales materiales monómeros también pueden ser representados por conveniencia a la siguiente fórmula estructural:



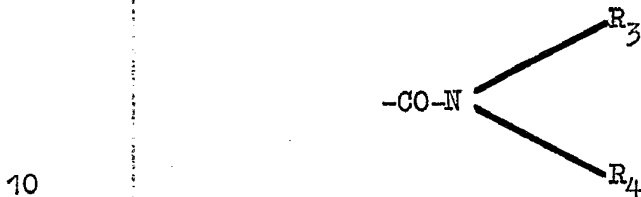
en donde R representa hidrógeno, alcoholo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, etc., y R₁ representa (a) carbalcoxi, es decir, -COOR₂ en donde R₂ representa hidrógeno, alcoholo conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-pentilo, octilo, laurilo, estearilo y similares; alquenilo conteniendo desde 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, alilo, 3,4-butenilo, 2,3-butenilo, 5,6-hexenilo, 2,3-hexenilo, etc.; hidroxialcoholo conteniendo desde 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 2-hidroxibutilo, 2,3-dihidroxipropilo, 2,4-dihidroxibutilo, 4,6-dihidroxihexilo, etc., alcohol- y dialcohol-aminoalcoholo, conteniendo dichos alcoholos cada uno 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-diisobutilaminopropilo, etc.; haloalcoholo conteniendo desde 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, hexafluorisopropilo, perfluoroetilo, perfluoropropilo, 2-difluoropropilo, 3-trifluoropropilo, 2-cloroetilo, 2-cloropropilo, metacrilato de 1,1,9-trihidropere

30
11.1.71.

380 121



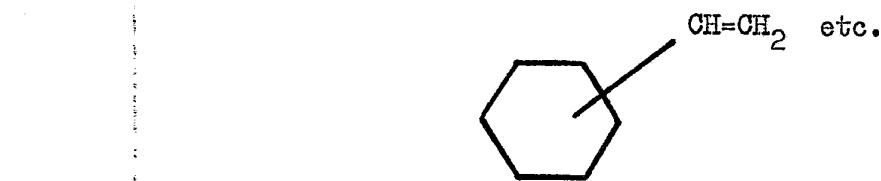
5 fluorononilo, etc., epoxi-alquilo vecinal conteniendo des
de 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, glicidilo, 3,4-
epoxibutilo, 4,5-epoxipentilo, 2,3-epoxibutilo, etc., (b)
amido, incluyendo tanto las formas substituídas como no
substituídas, correspondiendo tal grupo a la siguiente
fórmula estructural:



en donde R_3 y R_4 representan hidrógeno, alcoholo y prefe-
riblemente alcoholo inferior o alternativamente puede re-
presentar los átomos necesarios para completar una molécu
la poliinsaturada tal como:



20 en donde R_5 representa un puente de alcoholeno coteniendo
preferiblemente desde 1 a 4 átomos de carbono tal como me
tileno, 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
ejemplo o, m y p



30
11.1.71.

Los materiales monómeros antes mencionados

380 121

207



5 también pueden ser proporcionados en forma de sus deriva-
dos salificados, por ejemplo, sales con cationes solubili-
zantes en agua. Por lo tanto, en el caso del ácido acríli-
co, ácido metacrílico, etc., el material monómero con an-
terioridad a su uso puede ser convertido a una forma sali-
ficada apropiada tal como la típica por acrilato de cal-
cio, es decir, $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}^-)_2\text{Ca}^{++}$, acrilato sódico, acri-
lato potásico, metacrilato cálcico y similares.

10 Como ejemplos de materiales monómeros que
caen dentro del ámbito de la definición y descripción an-
terior se pueden mencionar en particular y sin necesaria
limitación los siguientes:

- metacrilato de metilo
- acrilato de etilo
- 15 metacrilato de butilo
- metacrilato de n-hexilo
- metacrilato de isooctilo
- metacrilato de alilo
- acrilato de 3,4-epoxibutilo
- 20 acrilato de metilo
- acrilato de alilo
- acrilato de 5,6-hexenilo
- metacrilato de laurilo
- metacrilato de octadecilo
- 25 metacrilato de 2-hidroxipropilo
- acrilato de 2-5-butilaminoetilo
- monometacrilato de etilenglicol
- acrilato de hexafluorisopropilo
- acrilato de perfluoroetilo
- 30 ácido metacrílico

11.1.71.

380 121

20



- ácido acrílico
- metacrilato de 2-dimetilaminoetilo
- metacrilamida
- acrilamida
- 5 cloruro de 1,2-propileno
- cloruro de vinilo
- bromuro de vinilo
- fluoruro de vinilo
- N,N-dietilmetacrilamida
- 10 N,N¹-metilen-bis-acrilamida
- acrilonitrilo
- metil-vinil-éter
- isobutil-vinil-éter
- metil-isopropenil-éter
- 15 divinilbenceno,... etc.

En el caso de materiales monoméricos poli-
funcionales tipificados por el metacrilato de alilo, divi-
nilbenceno y similares, deberá entenderse que puede ocu-
rrir una reticulación considerable además de la reacción
20 predominante de copolimerización de injerto durante el
tratamiento de oxidación del sustrato queratinoso. Este
resultado se obtiene ya que los materiales monómeros de es-
te tipo poseen más de un grupo capaz de experimentar la
polimerización bajo las condiciones de reacción empleadas.
25 Además se entenderá que los materiales monómeros propues-
tos para su uso en esta invención pueden ser empleados so-
los o en mezclas que comprenden dos o más. La selección
de los sistemas específicos de monómero dependerán primor-
dialmente de los requerimientos del elaborador teniendo
30 en cuenta la naturaleza del material de queratina bajo
11.1.71.



tratamiento, las propiedades específicas deseadas en el producto final, reactividad del monómero, etc.

La solución oxidante como se ha mencionado arriba contiene además en calidad de iniciador de peróxido que libera radicales libres un material capaz de iniciar la polimerización del monómero de vinilo en presencia de un agente reductor, es decir mercaptano. Materiales iniciadores apropiados para tales propósitos son bien conocidos en la técnica estando descritos extensamente en la bibliografía publicada e incluye tanto los peróxidos orgánicos como inorgánicos, hidroperóxidos, perácidos, etc., así como sus sales solubles en agua. Ejemplos específicos de iniciadores apropiados incluyen sin una limitación necesaria, hidroperóxido de cumeno, peróxido de hidrógeno, peróxido de bario, peróxido de benzoilo, peróxido de acetilo, hidroperóxido de butilo terciario, sales de metal alcalino de hidroperóxidos orgánicos, sales de metal alcalino de perácidos, tales como el ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido persulfúrico, etc. En general se ha encontrado que se pueden obtener resultados particularmente beneficiosos en lo que respecta a la velocidad de absorción de monómero, con el uso de compuestos iniciadores organo-solubles tales como el tipificado por el hidroperóxido de cumeno, por ejemplo, siendo este compuesto desde luego insoluble en agua, aunque resultados algo inferiores tipifican los procedimientos que implican el uso de compuestos de per-oxígeno solubles en agua frente a materiales organo-solubles, tales procedimientos, sin embargo, se ha encontrado que son altamente satisfactorios.

30
11.1.71.

380 121



El iniciador y materiales monómeros pueden ser formulados utilizando soluciones acuosas simples o al ternativamente sistemas de solventes mixtos, dependiendo la naturaleza y proporción de los materiales disolventes empleados de las características de solubilidad que tipifican los componentes de monómero y 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 con agua tal como alcanol inferior, por ejemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, etc., cetonas, por ejemplo acetona; glicoles, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, etc.; éteres, por ejemplo, monometil-éter de etilenglicol, etc. y similares. Dentro del margen expuesto arriba la selección de las cantidades en particular del disolvente orgánico dependerá, entre otras cosas, de la hidrofobicidad relativa del componente monómero. Así, el uso de materiales monómeros substancialmente hidrófobos, ya sean solos o en mezclas, puede dictar el uso de cantidades aumentadas de disolvente orgánico con el fin de facilitar la obtención de una dispersión uniforme y homogénea de los ingredientes monómero y catalizador implicados. Por la misma razón, el uso de un componente monómero hidrófilo dicta correspondientemente el uso de cantidades aumentadas de agua.

Cualquiera que sea la naturaleza del material monómero empleado, una consideración adicional y vital debe ser tomada en cuenta al formular la solución oxidante de monómero. Como se reconocerá, la eficacia del procedimiento por entero depende críticamente del logro

30
11.1.71.

380 121



de un contacto eficiente entre los ingredientes presentes en la solución oxidante y 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 solvente empleado en formular la solución oxidante deben ser seleccionadas de tal manera que proporcionen un medio en el cual el material monómero exhiba una capacidad disponible de reacción con el sustrato de queratina bajo las condiciones empleadas en el tratamiento. Por lo tanto, es usualmente una práctica recomendada emplear como disolventes orgánicos uno o más de los alcanoles 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 etéreos y particularmente del tipo de éter-glicol, por ejemplo, éter monometílico de etilenglicol, son algo inferiores, conduciendo a velocidades reducidas de absorción de monómero. Sin embargo, esta situación no debe ser interpretada como que exige necesariamente el uso de los últimos materiales disolventes de acuerdo con la invención presente, ya que circunstancias particulares pueden dictar la posibilidad de tasas de injerto algo reducidas. De nuevo, tales materiales recaen grandemente dentro de la discreción del elaborador.

La solución de oxidación puede asimismo ser proporcionada en forma de una dispersión, suspensión, emulsión o similares, apropiada, dependiendo de las características de solubilidad del monómero empleado. Esto puede ser

30
11.1.71.

380 121



20 ENERO 1971

de ser logrado rápidamente mediante el uso de agentes de
suspensión apropiados, agentes emulsificantes, etc., sien
do los coadyuvantes en particular efectivos para tales
propósitos bien conocidos en la técnica. Actualmente, la
5 forma en la cual el monómero es proporcionado es de impor
tancia secundaria, es decir, emulsión, solución, etc.,
siendo el requisito principal de que tal material sea ca
paz de reaccionar con el sustrato de queratina reducido.
Con este fin el monómero puede ser proporcionado en una
10 diversidad de formas siempre y cuando tales condiciones
conduzcan al contacto eficiente de monómero y sustrato.

Las proporciones de monómero y catalizador
empleadas para preparar la solución oxidante no son facto
res críticos en la práctica de la presente invención. Por
15 lo tanto, es solamente necesario que el material monómero
sea empleado en cantidades suficientes para permitir la
realización del grado deseado de reacción con el sustrato
de queratina; correlativamente, la concentración del mate
rial catalizador solamente necesita ser la suficiente pa
20 ra comunicar la velocidad de reacción deseada. Por lo tan
to, la concentración de monómero debería ser aumentada en
aquellos casos en los cuales se desee un grado substancial
de reducción; inversamente las necesidades de monómero
pueden ser reducidas si se desean grados inferiores de re
25 ducción. Se entenderá de que en casos en los cuales el ma
terial monómero se proporciona en forma líquida, por ejem
plo metacrilato de metilo, la solución oxidante puede com
prender simplemente monómero y catalizador. Por lo tanto,
el material monómero puede ser empleado en concentracio
30 nes que varían desde tan poco como el 1% hasta tanto como

11.1.71.



alrededor del 99% y preferiblemente desde alrededor del 5% hasta alrededor del 30% en peso del total de la solución oxidante. La cantidad de material catalizador puede variar dentro de amplios límites, dentro de un margen de proporción molar de catalizador a monómero de desde alrededor de 0,001 a 1 a alrededor de 5:1 siendo preferido un margen de 1:10 a 1:2. Dentro del margen antes mencionado la cantidad particular seleccionada dependerá de numerosos factores incluyendo, por ejemplo, la reactividad del material monómero, la concentración del último, el grado de conversión de tiol deseado y similares. En cualquier caso, la determinación de los parámetros óptimos a este respecto puede ser determinada rápidamente en una circunstancia particular mediante una investigación rutinaria.

En general la duración del tratamiento con la solución oxidante puede variar desde hasta alrededor de 30 minutos hasta alrededor de 2 horas para lograr con ello una modificación substancial del material de queratina. En cualquier caso, se ha encontrado en la gran mayoría de los casos que períodos de oxidación del orden de 30 minutos son suficientes para permitir la reacción deseada. De nuevo, el tiempo de reacción óptimo en una circunstancia particular dependerá de la reactividad del componente monómero, del grado de modificación deseado en el sustrato queratinoso, etc. Sin embargo, uno de los aspectos importantes del procedimiento antes descrito reside en el hecho de que se pueden obtener resultados beneficiosos cuando se lleva a cabo el tratamiento de oxidación bajo condiciones de temperatura ambiente. Por el contrario, los métodos de la técnica anterior expuestos hasta ahora

30
11.1.71.

380 121



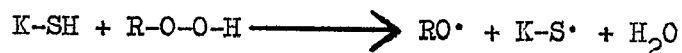
5 en el tratamiento de los sustratos queratinosos requieren invariablemente el empleo de temperaturas relativamente extremas, es decir, en el orden de por lo menos 60°C., con el fin de obtener el grado deseado de modificación del sustrato dentro de los intervalos de tratamiento en consonancia con la práctica comercial eficaz. Por lo tanto, uno de los aspectos verdaderamente sorprendentes de este procedimiento está ligado al descubrimiento de que puede ser obtenida una modificación efectiva del material de queratina bajo tratamiento a pesar del uso de temperaturas excepcionalmente moderadas, es decir, la temperatura ambiente, e intervalos de tratamiento del orden de solamente 30 minutos de duración. La importancia de este aspecto en particular se hace notablemente clara cuando se cae en la cuenta de que la posibilidad de daño al sustrato queratinoso aumenta considerablemente 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 completo o en parte de sustancias queratinosas, una o más propiedades del material de la ropa puede ser afectada 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. Por el contrario, las temperaturas relativamente moderadas que caracterizan el procedimiento descrito en esta memoria, implican muy poco o ningún riesgo de daño al material queratinoso seleccionado para su tratamiento.

10
15
20
25
30 El procedimiento de la presente invención puede ser aplicado con efectividad a una diversidad rela-
11.1.71.



5 tivamente amplia de materiales queratinosos incluyendo,
 por ejemplo, varios tipos de cabello, por ejemplo, pelo
 de camello. mohair, pelo de caballo, pelo de ganado, pelo
 humano, etc. Otros materiales que se ha encontrado que
 son apropiados para el tratamiento de acuerdo con la pre-
 10 sente invención incluyen lana, fibras sintéticas de que-
 ratina, plumas de pollos, plumas de pavos y similares. Co-
 mo es bien conocido, los sustratos de queratina están ca-
 racterizados entre las proteínas como que contienen canti-
 15 dades abundantes de azufre combinado químicamente, estan-
 do presente el último en la molécula de proteína en forma
 de disulfuro también llamado enlaces de cistina. Por lo
 tanto, la molécula de queratina contiene aminoácidos uni-
 dos a través de grupos amida para formar estructuras de
 20 cadena larga conocidas como polipéptidos, estando los úl-
 timos a su vez interconectados mutuamente a través de en-
 laces de disulfuro. Por lo tanto, el tratamiento de tal
 material con un agente reductor da como resultado la con-
 versión del enlace de disulfuro, es decir, el enlace -S-S
 en dos grupos de tiol cada uno unido a una cadena polipép-
 tida.

25 El mecanismo de reacción que conduce a la
 formación de especies de radicales libres iniciadoras de
 polimerización, puede ser representado de acuerdo con la
 secuencia siguiente:



30 en donde K representa cadenas polipéptidas y R representa
 un resto orgánico, que puede ser arilo o alifático, por
 ejemplo, butilo terciario.

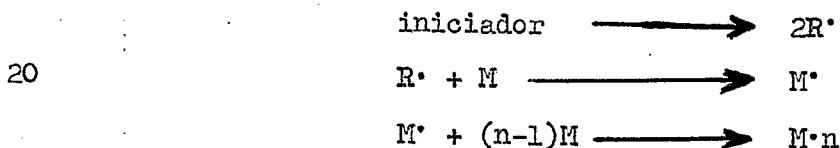
11.1.71.

380 121



El injerto se induce mediante las especies de radicales libres formadas in situ con la masa queratínosa. Sin embargo, el polímero formado por la acción de radicales $RO\cdot$ también puede ser injertado por las reacciones de terminación en los grupos funcionales presentes en la sustancia de queratina. La polimerización de los monómeros de vinilo puede, desde luego ser efectuada por medio de una reacción de adición a través del doble enlace presente en la molécula de monómero. La iniciación de polimerización puede ser lograda rápidamente añadiendo simplemente cantidades efectivas de un iniciador apropiado, es decir, catalizador de polimerización, siendo el último capaz de liberar especies de iniciación de polimerización bajo las condiciones reinantes en el medio de reacción.

Con respecto a la polimerización inducida por radicales libres, la secuencia de reacciones que conducen a la iniciación de polimerización de monómero de vinilo puede ser presentada como sigue:



En las ecuaciones anteriores, la R representa un fragmento de radical libre formado por descomposición del iniciador, M representa el material de monómero de vinilo mientras M_n representa una cadena polimérica que lleva una porción extrema "viva" o reactiva. El macrorradical formado puede ser "enfriado", es decir hecho no reactivo por combinación con otro radical polimérico siendo este mecanismo comúnmente referido como "combinación-terminación"; por oxidación-reducción con un radical que conduce a la

30
11.1.71.



formación de un doble enlace al extremo de la cadena, este mecanismo es llamado "terminación de desproporcionamiento"; por reacción con una molécula de disolvente (transferencia al monómero), por reacción con una molécula de disolvente (transferencia al disolvente) o por reacción con otra sustancia añadida la cual contiene átomos de hidrógeno lábiles, por ejemplo, aminas, mercaptanos, alcoholes, etc., siendo los últimos materiales bien conocidos como "reguladores de cadena". Por lo tanto, y con referencia particular al mecanismo de reacción que caracteriza el tratamiento de oxidación prescrito de acuerdo con la presente invención, el material catalizador de peróxido en presencia de mercaptano y bajo las condiciones de tratamiento libera especies de radicales libres iniciadoras de polimerización, en la masa queratinosa, por ejemplo, fibra, reaccionando a su vez los radicales libres así generados in situ con monómero iniciando con ello la reacción de formación de polímero. Tiene lugar una polimerización preferencial interna ya que el iniciador y el monómero son consumidos tan pronto como penetran en la masa queratinosa. Por lo tanto, el consumo del iniciador es substancialmente inmediato debido a la formación de radicales libres que resultan de la reacción del iniciador con los sitios de reducción, es decir, grupos de mercapto presentes en la queratina mientras que el consumo de monómero ocurre de modo substancial simultáneamente con los mismos debido a la reacción con los radicales libres así producidos. Correspondientemente, la concentración de la solución interna permanece baja si se compara con la concentración de la solución externa dando con ello un plan

11.1.71.



20

de reacción que es altamente controlado por sí mismo.

5 Puesto que la etapa de iniciación es una polimerización de injerto de reacción exotérmica puede ser alcanzada rápidamente a la temperatura ambiente o por debajo de ésta. Además, debido a que cada fibra por sí sola que constituye la masa queratinosa actúa como un agente iniciador, es decir, agente reductor, la polimerización ocurre dentro en lugar de fuera de la masa queratinosa.

10 Se ha encontrado, además, que se obtienen efectos sinérgicos mejorados llevando a cabo la fase de polimerización, es decir tratamiento de monómero o solución oxidante en presencia de un promotor, sirviendo tal promotor para resaltar la velocidad de injerto de polímero.

15 Los promotores son sales de haluro solubles en agua, es decir, una sal de bromo, cloro, etc. con un catión solubilizante en agua tal como metal alcalino, por ejemplo, litio, sodio, potasio, etc.; amonio; amonio substituído, es decir en el que uno o más de los átomos de hidrógeno está reemplazado por alcoholo, hidroxialcoholo y similares.

20 La naturaleza del catión solubilizante en agua no es particularmente crítica siendo el requisito saliente con respecto a ello que tal catión esté desprovisto de cualquier tendencia a afectar destructivamente el sustrato de queratina o sus contornos inmediatos. Como ejemplos particulares de haluros solubles en agua que se encuentra que son eminentemente apropiados para su uso en esta invención se pueden citar, por ejemplo, el bromuro

30
11.1.71.



de litio, cloruro de litio, bromuro de sodio, cloruro de sodio, bromuro de potasio, cloruro de potasio, bromuro de amonio y cloruro de amonio, etc. Los bromuros y cloruros antes mencionados están sobresalientemente caracterizados por su capacidad excepcional para aumentar en un grado considerable la velocidad de copolimerización de injerto obtenible. Por lo tanto, el uso de una sal de haluro en cantidades relativamente pequeñas permite el logro de aumentos múltiples en la velocidad de reacción de polimerización permitiendo con ello el injerto de cantidades aumentadas de polímero durante un período dado de tratamiento. La concentración de haluro empleada puede asimismo variar dentro de límites relativamente amplios. En cualquier caso, se encontrará usualmente que más allá de ciertas concentraciones de valores, aumentos incrementales en la cantidad de haluro empleado fallan en elevar los correspondientes aumentos en la velocidad de polimerización de injerto, es decir, el grado de eficiencia del compuesto de haluro tiende a disminuir con el uso de concentraciones aumentadas del mismo. En cualquier caso, un aumento notable de la velocidad de injerto de polímero puede ser obtenido por el uso de una sal de haluro en concentraciones que varían desde alrededor de 0,025 a alrededor de 40 moles/mol de monómero con un margen de 4 a 10 que se ha encontrado que es particularmente beneficioso. Apparently el ión haluro contribuye con efectividad al mecanismo de reacción dando lugar a la formación y proliferación de radicales libres. Por lo tanto, la sal de haluro, por ejemplo, bromuro de litio, parece reaccionar con el material catalizador de peróxido, por ejemplo, persulfato

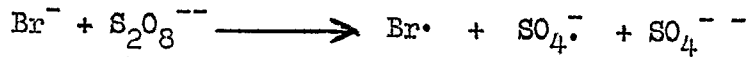
11.1.71.

380 121



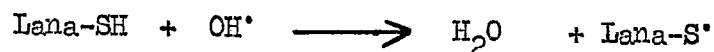
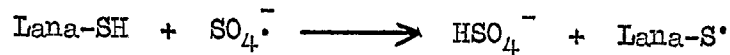
de potasio, dando como resultado la liberación de especies de radicales libres de acuerdo con la siguiente secuencia de reacciones:

5



10

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



15

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

20

25

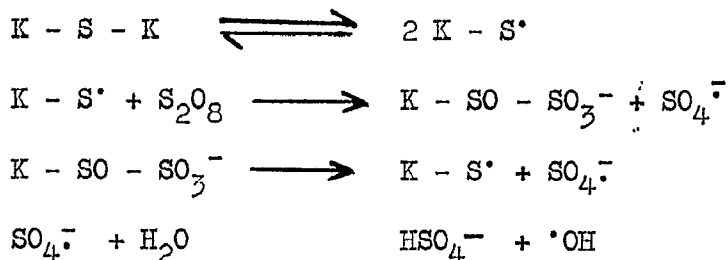
Se ha descubierto además que el procedimiento de múltiples etapas descrito arriba que implica, primero, reducción, luego aclarado y finalmente oxidación, en donde no es apropiado por una razón u otra, puede ser modificado de manera que puede ser usado un procedimiento simple modificado para obtener muchos de los beneficios discutidos aquí hasta ahora. Tal modificación depende críticamente del uso de ácido persulfúrico (y sales) como

30
11.1.71.



iniciador de peróxido que libera radicales libres en combinación con los monómeros de vinilo antes mencionados. Por virtud de tal combinación, una etapa directa, simple, de tratamiento del sustrato queratinoso da como resultado beneficios sobresalientes y logros con los cuales está relacionada esta invención.

Sin que exista intención de quedar atados por cualquier teoría, se cree que ocurre una reacción de formación de polímero como resultado directo del contacto mutuo e íntimo del monómero de vinilo con el sustrato queratinoso en presencia del catalizador de peroxígeno, dando como resultado tal contacto la liberación substancialmente simultánea de especies de radicales libres iniciadoras de polimerización. En efecto, la sustancia de queratina y el compuesto persulfúrico se combinan para formar un par redox efectivo, conduciendo su interacción mutua a la generación in situ de un iniciador de polimerización. La secuencia de la reacción implicada puede quizás ser representada de acuerdo con las ecuaciones siguientes:



Correspondientemente la iniciación de la reacción de polimerización del monómero de vinilo es atribuible a los efectos combinados de los radicales tiol y radicales hidroxilo generados in situ dentro de la masa queratinosa que es tratada.

30
11.1.71.

380 121

20E



Las mismas ventajas descritas arriba y particularmente eliminación de "polimerización de soluciones", también obtenidas en este procedimiento de una etapa debido al hecho de la generación de especies de radicales libres iniciadoras de polimerización solamente en virtud del contacto mútuo e íntimo del material de queratina con los iones de persulfato, es decir, el material de queratina forma un componente indispensable de una combinación catalítica redox con el material de persulfato conduciendo su interacción a la generación in situ de especies de catalizador de radicales libres de acuerdo con la secuencia de reacciones descritas previamente. Correspondientemente, el iniciador así generado está necesariamente formado prácticamente de modo exclusivo dentro de la masa de queratina que comprende el material que es tratado, por ejemplo, dentro de la fibra en el caso del cabello u artículo similar.

Como ejemplos específicos de sales de ácido persulfúrico se pueden mencionar persulfato disódico, persulfato dipotásico y persulfato de amonio.

Una de las ventajas verdaderamente sobresalientes que caracterizan la técnica de una etapa reside en el hecho de que la polimerización de injerto ocurre dentro de cada una de las fibras sometidas a tratamiento en ausencia virtual de cualquier cosa que se aproxime a la solución de polimerización u otra reacción que forme polímero conduciendo a al interenlace de las fibras individuales, Persiguiendo el logro de este objetivo, se recomienda que la solución de monómero empleada para su tratamiento contenga el compuesto que libera el

30
11.1.71.



iniciador o catalizador en cantidades suficientes para
rendir una solución saturada. La evidencia experimental
establece que la velocidad de penetración de solución
dentro de la fibra de queratina es inversamente proporcio-
5 nal a la solubilidad del compuesto monómero por ejemplo,
mientras que está directamente relacionada con la propor-
ción de concentración de la "solución externa" a la "so-
lución interna". El primer término se usa en esta memoria
en el sentido de connotar aquella porción de la solución
10 de monómero situada en un punto dado de tiempo externamen-
te de la fibra de queratina, en o cerca de la superficie
de tal fibra. Por el contrario, la terminología "solución
interna" se usa para connotar aquella porción de la solu-
ción de monómero que ha impregnado las porciones internas
15 de la masa de queratina o fibra, cualquiera que sea el ca-
so. Como se hará rápidamente evidente, la magnitud de la
diferenciación de concentración entre "solución externa"
y "solución interna" correspondientemente determina la
velocidad de absorción de solución por la masa de quera-
20 tina. Por consiguiente, durante las etapas iniciales de
tratamiento de solución de monómero y en donde la densidad
de población de los enlaces disponibles de disulfuro o
cistina es relativamente alta, el material iniciador es
consumido a una velocidad relativamente alta, es decir,
25 el material catalizador de modo substancial inmediatamen-
te en contacto con la fibra de queratina reacciona con la
misma, conduciendo tal reacción a la formación de espe-
cies de radicales libres de iniciación de polimeriación.
Sin embargo, mientras continúa el tratamiento de solución,
30 la densidad de población de los enlaces disponibles de

30
11.1.71.

380 121

ZCENE



disulfuro para su reacción con un catalizador de persulfato disminuye bastante rápidamente, conduciendo con ello a un aumento efectivo en la concentración de catalizador dentro de la fibra de queratina. La consecuencia inevitable es, desde luego, una disminución severa en el " ΔC ", es decir, la diferencia entre las concentraciones de solución externa e interna, y una disminución correspondiente en la velocidad de reacción de formación de catalizador y por lo tanto de la reacción de formación de polímero. Por lo tanto, comenzando con una solución saturada de iniciador de persulfato y sumergiendo las fibras de cabello húmedas en la misma, ocurre una penetración o impregnación rápida siempre y cuando la concentración de la solución externa permanezca alta con relación a la concentración de solución actualmente embebida o absorbida en la masa de la fibra.

Los factores idénticos influyen, desde luego, el consumo de monómero y por lo tanto la velocidad de reacción de formación de polímero. En cualquier caso, en consideración de los factores anteriores debería sugerirse, que es una práctica invariablemente recomendada emplear cada uno de los componentes de persulfato y monómero en concentraciones suficientes para "saturar" la solución. Como estará claro, el volumen total de solución de monómero - catalizador empleada dependerá, en un gran parte, de la cantidad de material de queratina seleccionado para su tratamiento, el grado de injerto de polímero deseado, etc. En una vena similar, es una práctica preferida de acuerdo con la presente invención emplear cantidades de disolventes que sean suficientes para el propósito

11.1.71.



de efectuar una disolución total de monómero. Deben ser evitadas cantidades en exceso de disolvente de monómero con el fin de llevar a un mínimo los problemas asociados con el contacto eficiente e íntimo de monómero, iniciador y sustrato de queratina.

5

En general, se ha encontrado que la eficiencia del material iniciador de persulfato como un agente iniciador bajo las condiciones empleadas durante la etapa de polimerización, varía considerablemente, dependiendo de la temperatura empleada. Así, se ha encontrado que el uso de temperaturas aumentadas tiende a resaltar correspondientemente la velocidad de reacción de polimerización y por lo tanto la cantidad de polímero absorbido por el material de queratina bajo tratamiento. En general

10

las temperaturas dentro de los márgenes de desde alrededor de 32 hasta alrededor de 43°C, pueden ser empleadas beneficiosamente en la práctica de la presente invención habiéndose encontrado particularmente preferido un margen de 40 a 42°C. También se entenderá que la selección de

15

temperatura estará gobernada por cierto número de factores que incluyen la estabilidad térmica de los diversos ingredientes empleados en la solución de tratamiento. Además, la temperatura utilizada no debe ser tan severa como para crear cualquier posibilidad de afectar destructivamente el sustrato queratinoso seleccionado para su tratamiento así como sus alrededores inmediatos. De cualquier

20

forma, se ha asegurado de que el uso de temperaturas en la vecindad inmediata de 40 a 42°C. es particularmente efectiva.

25

30
11.1.71.

Otros factores que se ha encontrado que

380 121

20



5 ejercen una influencia substancial sobre la velocidad de copolimerización de injerto incluyen, por ejemplo, el grado de pH en la solución de monómero. A pesar de que el valor de pH puede variar dentro de un margen relativamente amplio, la realización óptima de las mejoras creadas en esta invención son aseguradas manteniendo una solución de pH dentro del margen de alrededor de 1 hasta alrededor de 11 siendo particularmente preferido un margen de 3,5 a 9,0. La condición de pH requerida puede ser comunicada a la solución de monómero mediante el uso de compuestos ácidos apropiados incluyendo los ácidos minerales como los tipificados por ácido hidroclicórico, ácido sulfúrico, etc.

Ejemplos 1-16

15 Como se ha mencionado anteriormente, cierto número de factores exhiben 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 está 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 manera se elimine completamente el residuo de solución reductora. El tratamiento de oxidación es entonces llevado a cabo utilizando una solución que consiste en monómero de metacrilato de metilo (12,0%), catalizador de hidropo-

30
11.1.71.

380 121



5 róxido de cumeno (5,0%), y alcohol etílico (41,0%) con el resto agua. En cada caso la muestra de cabello seleccionada para su tratamiento es pesada antes y después del tratamiento calculándose por diferencia el aumento en peso, es decir, extensión de injerto de polímero.

11.1.71.

11.1.71.

Tabla 1

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

#etilenglicol monometil-éter

380 121

20 ENE





Como será evidente de la inspección de los datos anteriores, existen diferencias despreciables en resultados entre las soluciones reductoras que contienen 15% de bisulfito en una mezcla disolvente de etanol (38,0%) y agua y una solución que contiene 5% de bisulfito sódico en una mezcla disolvente de etanol (45%) y agua. Por lo tanto, las cantidades de polímero injertado durante intervalos de tiempo correspondientes son aproximadamente los mismos siendo notados quizás ligeros aumentos en la absorción de polímero durante el intervalo de tiempo de tratamiento de 20 minutos en favor de la solución más concentrada. Esta situación puede ser explicada con referencia al hecho de cada una de esas soluciones está saturada en bisulfito sódico. Como también se notará, una solución reductora que comprende 5% de bisulfito sódico en una mezcla de monometil-éter de etilenglicol (69%) y agua sufrirá considerablemente en comparación. La discrepancia en efectividad es probablemente debida al hecho de que el monometil-éter de etilenglicol comprende un precipitante inferior. Además, la solución empleada en este caso en particular no es saturada. Por consiguiente, como sugieren los datos dados anteriormente, se tienen velocidades de injerto más favorables con el uso de soluciones reductoras en las cuales la concentración de agente reductor se aproxima al punto de saturación cuando se emplean materiales disolventes que funcionan como precipitadores satisfactorios. Los datos resumidos en relación con la solución reductora de tioglicolato de amonio hacen abundantemente claro que son obtenibles velocidades aumentadas de injerto con el uso de agentes reductores del tipo de

30
11.1.71.

380 121

20 EN



elevada fuerza. Como es bien conocido, los tioglicolatos poseen un poder relativamente alto de reducción en comparación con los materiales de bisulfito. Por lo tanto, se pueden obtener aumentos múltiples en las velocidades de injerto de polímero simplemente por la selección prudente del agente de reducción. Más específicamente, durante un período de reducción de 10 minutos con una solución de tioglicolato de amonio, es injertado a la muestra de cabello 22,26% en peso de polímero en comparación con los valores de injerto de polímero de 5,0% y 3,47% respectivamente en el caso de tratamiento con bisulfito.

En general aumentando el período de tratamiento con solución de oxidación se elevan los aumentos correspondientes incrementos en la cantidad de polímero injertado. Esta situación está ilustrada con referencia a los siguientes ejemplos los cuales resumen el resultado obtenido en relación con el tratamiento de cabello humano con metacrilato de metilo.

En cada uno de los ejemplos el tratamiento de reducción es efectuado utilizando una solución al 6% de tioglicolato de amonio que tenía un pH de 9, siendo el período de 10 minutos. En cada caso la solución de reducción es empleada en volúmenes que se aproximan a 20 ml. por gramo de cabello que es tratado. 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 cargas 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

30
11.1.71.

380 121

20ENE



gramo de muestra de cabello.

Los resultados obtenidos son resumidos en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplos 17 - 21

5

Ej. No.	Hidropé- róxido de cumeno ml/100 ml.	Alcohol etílico ml/100 ml.	Metacrila- to de meti- lo ml/100 ml.	Tiempo de injerto (Min.)	Porcenta- je de injerto
17	4	40	8	5	2,20
10 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

15

Como se indica en los datos resumidos arriba, la relación entre el tiempo de injerto y el porcentaje de injerto no es necesariamente lineal, es decir, el aumento en la cantidad de injerto de polímero no es necesariamente directamente proporcional al aumento del tiempo de tratamiento. Así, por ejemplo, aumentando el tiempo de injerto desde 5 a 10 minutos, se efectúa un aumento correspondiente de 3 veces la cantidad de polímero injertado. Como se podrá notar además, un aumento de seis veces el tiempo de injerto, es decir, desde 5 a 30 minutos conduce a un aumento aproximado de ocho veces la cantidad de polímero injertado. Como se hará rápidamente evidente, cantidades significativas de polímero son injertadas con efectividad en la muestra de cabello bajo tratamiento a pesar del empleo de condiciones moderadas a la temperatura ambiente. También quedará entendido que la cantidad de

20

25

30

11.1.71.

380 121

20 EN



polímero injertado como función del tiempo estará también influenciado en gran parte por la densidad de población de los sitios de reducción disponibles en la masa queratina. Por lo tanto, a medida que se reduce apreciablemente el número de sitios de reducción disponibles, la velocidad de injerto de polímero disminuirá correspondientemente. Esto se evidencia aún más de los resultados enumerados en relación con tratamientos de solución de oxidación que varían desde 5 a 20 minutos; así con respecto al aumento inicial incrementado en tiempo desde 5 minutos a 10 minutos es obtenido un aumento aproximado de tres veces en porcentaje de injerto. Por vía de contraste, aumentando el período de tratamiento con solución de oxidación desde 10 a 15 minutos da como resultado alrededor de un aumento de dos veces del porcentaje injertado, sin embargo como se hace claro en los datos, la cantidad del porcentaje de injerto tiende a disminuir bastante marcadamente a medida que se aumenta después el período de tratamiento.

El hidroperóxido de cumeno comprende un medio catalítico altamente efectivo y es preferido para su uso, siendo capaz de ser almacenado durante períodos extensos de tiempo en ausencia de una descomposición u otra degradación. De cualquier forma, el contacto del material catalizador con el agente reductor con anterioridad al uso actual debe ser evitado con el fin de eliminar o por lo menos llevar a un mínimo cualquier posibilidad de una pérdida inadvertida de catalizador. En aquellos casos en los cuales es deseable y/o necesario que el tiempo de tratamiento esté limitado a un mínimo absoluto se obtienen rápidamente velocidades de injerto altamente favora-

30
11.1.71.



bles aumentando solamente la concentración de uno o más del catalizador y monómero. En general aumentando la cantidad de disolvente orgánico empleado en la solución oxidante sirve para retardar la velocidad de polimerización de injerto. Como se ilustra en los Ejemplos 1 al 16, la naturaleza del disolvente empleado en la solución reductora es de vital importancia y afecta significativamente la velocidad de polimerización de injerto obtenible en la etapa final de oxidación. Como se hace rápidamente aparente en los ejemplos siguientes, una situación idéntica existe en lo que respecta la naturaleza del material disolvente empleado en la solución oxidante que contiene monómero. Esta situación está ilustrada por los siguientes ejemplos los cuales resumen los resultados obtenidos en relación con el tratamiento de muestras de cabello humano con metacrilato de metilo. Los tratamientos de reducción y oxidación son idénticos a los descritos en los ejemplos anteriores. Como se notará el disolvente empleado para las cargas experimentales comprende alcohol etílico siendo el resto agua.

Tabla 3

Ejemplos 22-25

Ej. No.	Hidroperóxido de <u>cu</u>	Alcohol etílico	Ejemplos 22-25	
	meno ml/100 ml.	ml/100 ml.	Metacrilato de metilo ml/100 ml.	Porcentaje de injerto
22	4	37,2	8	10,87
23	4	48,0	8	5,88
24	4	60,0	8	4,85
25	4	80,0	8	0,93

Como queda claro en los resultados anteriores, el empleo

380 121



de disolvente orgánico en cantidades aumentadas conduce a la obtención de velocidades disminuídas de polimerización. Se entenderá aún más que la extensión de la relación entre la concentración de disolvente orgánico y velocidad de polimerización correspondiente dependerá 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 velocidad de polimerización de injerto. En general pueden ser esperadas velocidades disminuídas de polimerización en aquellos casos en los cuales el material monómero exhibe una solubilidad rápida y relativamente ilimitada en el disolvente orgánico seleccionado. En cualquier caso, tales parámetros pueden ser rápidamente asegurados para una circunstancia en particular. Así, si fueran deseables velocidades de injerto disminuídas, el uso de cantidades aumentadas de disolvente orgánico pueden muy bien ser dictadas como un medio particular para lograrlas.

En general, los materiales queratinosos que han sido expuestos a medios ambientes los cuales tienden a dañarlos, exhiben una tendencia mayor a sufrir reacciones de polimerización más favorables, es decir, velocidades más aceleradas de injerto. Esta situación puede ser explicada probablemente con referencia al hecho de que por ejemplo la fibra dañada de queratina es de estructura más porosa conduciendo más la última condición a la penetración de reactivo dentro de la masa fibrosa. Por lo tanto, con referencia al cabello humano, el término "dañado" dentro del contexto de la presente invención connota, por

30
11.1.71.



ejemplo, el cabello decolorado, cabello con ondulación permanente, etc. Por lo tanto, se encuentra invariablemente que la adaptabilidad de una muestra dada de cabello al procedimiento de la presente invención puede ser resalta-
5 da, por ejemplo, sometiendo la muestra a uno o más tratamientos preliminares de decolorado conduciendo múltiples tratamientos usualmente a resultados más favorables. Esta situación está ilustrada con referencia a los siguientes ejemplos los cuales resumen los resultados obtenidos en
10 relación con el injerto de metacrilato de metilo en el cabello decolorado. En cada caso la reducción de la muestra de cabello es llevada a cabo durante un período de 10 minutos utilizando una solución de reducción que comprende
15 5% de bisulfito sódico en un sistema disolvente mezclado de etanol (45%) y agua. La solución reductora es empleada en volúmenes que se aproximan a 10 ml. por gramo de muestra de cabello. El tratamiento con solución oxidante es
20 llevado a cabo durante un período de 30 minutos a la temperatura ambiente utilizando 20 ml. de una solución oxidante por gramo de muestra de cabello.

11.1.71.

Tabla 4

Ejemplos 26 - 30

<u>Ej. No.</u>	<u>Hidropéroxido de cumero ml/100 ml.</u>	<u>Alcohol etílico ml/100 ml.</u>	<u>Metacrilato de metilo ml/100 ml.</u>	<u>Número de tratamientos decolorantes</u>	<u>Porcentaje de injerto</u>
26	5	41	12	0	12,21
27	5	41	12	1	17,77
28	5	41	12	2	20,97
29	5	41	12	3	25,26
30	5	41	12	5	38,03

380 121





Como se podrá notar, el cabello sometido a un solo tratamiento preliminar de decoloración exhibe un aumento de un 50% en la cantidad de polímero injertado cuando se compara con el control, la muestra de cabello no decolorado. Además, se obtiene una mejora adicional en los valores de porcentaje de injerto a medida que se aumenta el número de tratamientos preliminares de decoloración.

Se notan aumentos similares en el injerto de polímero cuando el tratamiento antes mencionado es repetido empleando muestras de cabello que han sido sometidas a una ondulación permanente. En los ejemplos 31-33 el procedimiento observado es como sigue: En cada caso la reducción es llevada a cabo empleando una solución al 5% de bisulfito sódico en un sistema de etanol (45% y agua), la reducción siendo continuada durante un período de 20 minutos. Aproximadamente 10 ml. de solución reductora son empleados por gramo de muestra de cabello. Después del aclarado es efectuada la etapa de oxidación durante aproximadamente 30 minutos a la temperatura ambiente utilizando 20 ml. de solución de monómero por gramo de cabello. Los resultados obtenidos son resumidos en la tabla siguiente:

11.1.71.

Tabla 5

Ejemplos 31 - 33

<u>Ej. No.</u>	<u>Hidropéroxido de cumeno ml/100 ml.</u>	<u>Alcohol etílico ml/100 ml.</u>	<u>Metacrilato de metilo ml/100 ml.</u>	<u>Número de tratamientos decolorantes</u>	<u>Porcentaje de injerto</u>
31	5	41	12	9	14,50
32	5	41	12	1	102,98
33	5	41	12	2	115,73

380 121

ZUENE STA





Tanto las propiedades de absorción catióni-
cas como aniónicas de los sustratos que queratina pueden
asimismo ser reguladas de acuerdo con requisitos predeter-
minados por medio de la presente invención. Así con una
5 selección apropiada del monómero, controlando la cantidad
de polímero injertado, etc., se encuentra que la absorción
selectiva de los sustratos queratinosos para los reacti-
vos ya sean catiónicos o aniónicos, por ejemplo, tintes,
puede ser modificada notablemente. Por lo tanto, los es-
10 tudios experimentales que se refieren a la absorción de
cloro-hexadecil-piridinio en los valores de pH ácidos,
neutros y básicos han demostrado que es posible aumentar
la cantidad de catiónico absorbido por el injerto por
ejemplo, ácido polimetacrílico en el material queratino-
15 so. Por lo tanto, y con referencia a la velocidad de ab-
sorción de cloro-hexadecil-piridinio por el cabello huma-
no injertado con ácido polimetacrílico, se ha encontrado
que la velocidad de absorción es altamente acelerada a
valores de pH básicos hasta tal punto que fueron imposi-
20 bles medidas precisas en materia práctica. En los valores
de pH neutros la velocidad de absorción es aún notablemen-
te alta en comparación con el cabello no injertado, ha-
ciéndose las diferencias entre los mismos menos notables
en los valores de pH ácidos. Lo anterior puede probable-
25 mente ser explicado por completo con referencia al hecho
de que el cabello injertado con ácido polimetacrílico con-
tiene un número mucho mayor de grupos ácidos capaces de
actuar como centros activos en la absorción de catiónico
y de que la hinchazón del cabello tratado a valores de pH
30 altos es mucho mayor que la del cabello no tratado. Sin

30
11.1.71.

380 121



embargo, un pH neutro tiende a disminuir tanto la ionización de los grupos carboxilo como la hinchazón de las fibras. A los valores de pH ácidos la ionización de los grupos carboxilo es mínima si no nula y por lo tanto las velocidades de absorción catiónicas tanto de las muestras de cabello tratado como no tratado, son aproximadamente iguales siendo las diferencias notadas despreciables. La relación existente entre la cantidad de polímero injertado y la absorción catiónica para el cabello humano puede ser ilustrada con referencia a los datos resumidos en la tabla siguiente. En cada caso el tratamiento con cloro-hexadecil-piridinio es llevado a cabo durante un período de dos horas utilizando un pH de 6,9.

Tabla 6

<u>Porcentaje de ácido polimetacrílico injertado</u>	<u>Miligramos de cloro-hexadecil-piridinio/gramo de muestra de cabello</u>
0	12,50
2,01	26,99
16,33	50,12

Recíprocamente, la presente invención proporciona medios excelentes por los cuales se reduce la afinidad de los sustratos queratinosos para los agentes catiónicos. Esto puede ser logrado fácilmente empleando meramente un material monómero en la etapa de solución oxidante lo cual rinde una substancia de polímero que tiene predominantemente propiedades hidrófobas. El polímero hidrófobo tiene el efecto de retardar la penetración de los catiónicos. Como se reconocerá, por la selección prudente de mezclas de monómero, las propiedades de absorción catiónica de la

30
11.1.71.



masa queratinosa seleccionada para su tratamiento pueden ser variadas prácticamente a voluntad. La presente invención asimismo proporciona medios altamente eficaces para alterar las propiedades de absorción aniónica de los sustratos queratinosos. Por lo tanto, las medidas de recogida de Naranja II tanto por el cabello no tratado como por el injertado con metacrilato de poli(dimetilaminoetilo) establecen sin equivocación que la afinidad de la muestra de cabello tratado para los tintes aniónicos puede ser resaltada significativamente por el procedimiento descrito aquí. A los valores de pH reducidos la afinidad para el Naranja II así como la velocidad de absorción de los tintes por el cabello injertado son mucho mayores que las obtenidas haciéndose menos evidentes las diferencias entre las mismas a medida que se aumenta el pH. A un pH neutro la cantidad de tinte Naranja II absorbido por el cabello injertado con metacrilato de poli(dimetilaminoetilo) es aproximadamente el doble de la cantidad absorbida por el cabello no tratado a un pH de 3,5. Como queda suficientemente claro por los datos anteriores, son logrados aumentos notables en la cantidad de polímero injertado en relación con el tratamiento del cabello con ondulación permanente notándose un aumento de aproximadamente 8 veces en el caso de un solo tratamiento de teñido. Como se ha señalado previamente, las velocidades de injerto de polímero parecen ser atribuibles a la porosidad aumentada que caracteriza el cabello pre-dañado.

En cada uno de los ejemplos siguientes se trata cabello humano con la composición enumerada en la tabla siguiente, significando los datos partes en peso,

30
11.1.71.

380 121

20 JUN 1971



durante 30 minutos a la temperatura ambiente habiendo sido previamente reducida cada una de las muestras de cabello con una solución al 6% de tioglicolato que tiene un pH de alrededor de 9.

5

Tabla 7

		<u>Ejemplo Número</u>					
		<u>34</u>	<u>35</u>	<u>36</u>	<u>37</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
	Hidroperóxido de cumeno	3	3	3	3	3	3
10	alcohol etílico	30	18	26	47	--	28
	acetona	--	--	--	--	60	--
	agua	42	30	21	73	25	25
	acrilato de calcio	5	--	--	--	--	--
	acrilonitrilo	--	5	--	--	--	--
15	acrilato de butilo	--	--	5	--	--	--
	t-butil-acrilamida	--	--	--	5	--	--
	acrilato de hexafluoroisopropilo	--	--	--	--	5	--
	metacrilato de alilo	--	--	--	--	--	5
20	cantidad de polímero injertado (%)	15,9	11,5	18,4	16,2	11,7	13,3

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

Resultados similares a los descritos arriba son obtenidos cuando se repite el procedimiento descrito

30
11.1.71.



to pero empleando en lugar de hidroperóxido de cumeno ma-
teriales tales como peróxido de di-butilo, hidroperóxido
de terc-butilo, peróxido de benzoílo, ácido peracético y
peróxido de hidrógeno. Como se ha mencionado previamente,
5 el uso de ciertos de los iniciadores antes mencionados
prueba ser particularmente ventajosos en vista de su es-
tabilidad superior, facilidad de manejo, etc. De cual-
quier forma, debe ser notado que el material iniciador
seleccionado para su uso puede ser cualquiera de los em-
10 pleados convencionalmente en la polimerización inducida
por radicales libres de monómeros del tipo de vinilo. Se
entenderá, desde luego, que compuestos monómeros específi-
cos se prestarán a un uso más efectivo con tipos delimita-
dos de compuestos iniciadores. De cualquier forma, tales
15 consideraciones pueden ser resueltas rápidamente por el
práctico en una circunstancia en particular para determi-
nar con ello los modos óptimos de tratamiento.

Los procedimientos descritos en los ejem-
plos anteriores son repetidos pero empleando en lugar de
20 los monómeros especificados lo siguiente

metacrilato de laurilo

metacrilato de octadecilo

metacrilato de 4,5-pentenilo

metacrilato de 2-hidroxi-etilo

25 metacrilato de 3-propilo

acrilamida

metaerilamida

Con referencia al uso de una sal de haluro,
y como se ha mencionado previamente, el aumento de la con-
30 centración de una sal de haluro soluble en agua en la so-

11.1.71.

380 121

20 ENE



lución de monómero, conduce a velocidades aumentadas de injerto de polímero, sin embargo, los aumentos observados, son menos pronunciados dentro de los márgenes de concentraciones más altas. Esta situación es demostrada con referencia a los siguientes ejemplos en los cuales la muestra de queratina seleccionada para su tratamiento comprende cabello humano, pesando cada muestra de 1 - 0,003 g. 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 tioglicolato 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 residuo de agente reductor. Después la muestra de cabello reducido es tratada con una solución de monómero de una composición especificada durante un período de una hora a una temperatura de 41°C. Se emplean 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 en seco, después del secado durante 12 horas sobre cloruro de calcio en una caja seca. Los resultados obtenidos son resumidos en la Tabla 8.

380 121 20ENE 37



Tabla 8

Ej. No.	Conc. de Metacrilato de metilo (%)	Conc. de $K_2S_2O_8$ (%)	Conc. de etilenglicol-monometil-éter (%)	Conc. de bromuro de litio (%)	Porcentaje de injerto
40	1,85	0,37	19,0	0,00	4,45
41	"	"	"	7,40	9,92
42	"	"	"	14,81	11,82
43	"	"	"	22,22	12,94
44	"	"	"	25,33	14,94
45	"	"	"	29,18	13,68

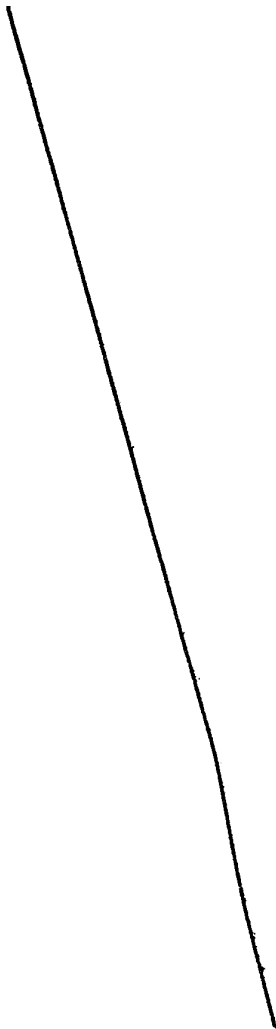
11.1.71.

380 121

20 ENE 1971



En los siguientes ejemplos se hace variar la concentración de catalizador (siguiendo los Ej. 40-45 de otra forma) con los resultados indicados.



11-1-71.

11.1.71.

Tabla 9

Ej. No.	Conc. de Metacrilato de metilo (%)	Conc. de K ₂ S ₂ O ₈ (%)	Conc. de etilenglicol-monometil-éter (%)	Conc. de bromuro de litio (%)	Porcentaje de injerto
46	1,85	0,14	37,03	7,40	1,05
47	"	0,37	"	"	5,57
48	"	0,57	"	"	8,99
49	"	0,72	"	"	13,16

380 121

20 ENE. 1971



380 121



20 ENE 1971

Como sugerían los datos resumidos arriba,

5 el aumento de la concentración de catalizador de peróxido
conduce a una mejora notable en la eficiencia del sistema
de óxido-reducción, estando tal mejora manifestada en tér-
minos de aumento de injerto de polímero. Como se podrá no-
tar además, es obtenible un injerto de polímero resaltado
a pesar del uso de cada uno de los componentes de catali-
zador y bromuro en los márgenes inferiores de concentra-
10 ción. En general, deben ser evitadas cantidades en exceso
del catalizador de peróxido, es decir, cantidades substan-
cialmente en exceso de las prescritas en esta memoria has-
ta ahora, con el fin de llevar a un mínimo cualquier posi-
bilidad de una formación no controlada de bromo, compren-
diendo el último un inhibidor poderoso de la polimeriza-
15 ción.

Como se ha señalado aquí anteriormente,
los materiales disolventes orgánicos que tienen propieda-
des deficientes de precipitación, tienen algún efecto re-
tardante sobre la velocidad de injerto de polímero. Esto
20 queda ilustrado en los siguientes ejemplos en los cuales
el procedimiento observado es el descrito en los ejemplos
anteriores.

380 121

20 EN



Tabla 10

Ej. No.	Conc. de Metacrilato de metilo (%)	Conc. de $K_2S_2O_8$ (%)	Conc. de etilenglicol-monometil-éter (%)	Conc. de bromuro de litio (%)	Porcentaje de injerto
50	1,85	0,37	19,00	7,40	9,92
51	"	"	24,07	"	8,48
52	"	"	29,62	"	6,69
53	"	"	37,03	"	5,42

11.1.71.

380 121

20 ENES



Los ejemplos anteriores ilustran claramente los efectos depresores sobre el injerto de polímero atribuidos al uso de un disolvente de precipitación deficiente como el representado por el monometil-éter de etilenglicol. Sin embargo, y como se hará evidente por la comparación con el ejemplo 40, el empleo de solución de monómero que contienen 37,03% de monometil-éter de etilenglicol en combinación con 7,40% de bromuro de litio es sin embargo capaz de proporcionar velocidades de injerto de polímero substancialmente en exceso de las obtenidas omitiendo la sal.

Los siguientes ejemplos ilustran la técnica de persulfato de "una sola etapa".

Ejemplo 54

Una muestra de cabello humano es tratada durante un período de una hora a 41,5°C con una solución de la siguiente composición:

	persulfato potásico	2 partes
	metacrilato de metilo	2 "
20	acetona	20 "
	ácido clorhídrico 0,095N	17 "
	agua	61 "

Después la muestra de cabello se aclara con agua y se seca sobre cloruro de calcio durante doce horas en una caja seca. La diferencia entre los pesos secos de la muestra de cabello, es decir, tomado antes y después del tratamiento es luego tabulada.

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

11.1.71.

20 ENERO

Ejemplo 55

Se repite el Ejemplo 54 excepto que la solución empleada tiene la composición siguiente:

5	persulfato potásico	2 partes
	metacrilato de metilo	2 "
	acetona	40 "
	ácido clorhídrico 0,095N	17 "
	agua	43 "

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

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

20 Asimismo se pueden obtener velocidades más favorables de polimerización de injerto aumentando la concentración de monómero y/o catalizador empleada. Esta situación está ilustrada por el siguiente ejemplo:

Ejemplo 56

25 Se repite el Ejemplo 54 excepto de que la solución empleada tiene la siguiente composición:

	persulfato de potasio (solución al 4% en ácido clorhídrico 0,095N)	25 partes
	ácido clorhídrico	5 "
	metacrilato de metilo	5 "
	alcohol metílico	45 "
30	agua	30 "

11.1.71.

380 121



La cantidad de poli(metacrilato de metilo)

injertado se calcula en 10,96%. Como se observará la cifra del porcentaje de injerto de polímero se aproxima a la obtenida en el Ejemplo 55 a pesar del hecho de que se emplea menos catalizador. Sin embargo, la cantidad total de monómero empleado es aumentada desde 4 a 5 partes mientras que el disolvente empleado comprende metanol.

Como se ilustra en los ejemplos 57 y 58, el injerto de polímero puede asimismo ser llevado a cabo empleando mezclas de monómero para rendir con ello un producto que tiene un interpolímero injertado al mismo.

Ejemplo 57

Se repite el Ejemplo 54 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 "
	ácido metacrílico	2 "
	alcohol metílico	15 "
20	agua	15 "

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

Ejemplo 58

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 54 excepto que la solución empleada tiene la siguiente composición:

	persulfato potásico (al 4% en una solución tampón, pH 4,1)	30 partes
	alcohol metílico	20 "
30	metacrilato de metilo	2 "

11.1.71.



ácido metacrílico

4 partes

5 La cantidad de copolímero de ácido metacrílico y metacrilato de metilo injertado a la muestra de cabello se calcula en 24,56%. Como se podrá notar por comparación con el Ejemplo 57, aumentando la cantidad total de componente de monómero así como el catalizador aumenta correspondientemente la cantidad de polímero injertado.

Se repite el Ejemplo 54 usando los siguientes monómeros separadamente:

10 acrilato de calcio
 acrilonitrilo
 acrilato de butilo
 metacrilato de laurilo
 metacrilato de octadecilo
 19 metacrilato de 2-hidroxietilo
 acrilato de perfluoroetilo
 metacrilato de glicidilo
 acrilamida

20 A pesar de que los ejemplos anteriores demuestran la eficacia de la presente invención en relación con un sustrato queratinoso que comprende cabello humano, se deberá entender de que la invención no está en forma alguna limitada a los mismos. Por lo tanto, se obtienen valores similares en lo que respecta al injerto de polímero cuando los procedimientos ejemplificados son repetidos pero empleando en lugar de cabello humano sustratos queratinosos tales como lana y diversos tipos de pelo de animales. De nuevo, la naturaleza precisa del material seleccionado para su tratamiento no es de importancia crítica ya que el procedimiento presente está expuesto admirable-

25
 30
 11.1.71.

380 121



20 ENE

5 mente para su uso en relación con cualquiera de una amplia diversidad de substancias de queratina, siendo el único requisito que estén presentes grupos funcionales ya sea en forma de disulfuro o disulfuro reducido. Por lo tanto, el término sustrato queratinoso en el texto de la presente invención debe ser así considerado.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 29 de Mayo de 1969, bajo los números 829.095, 829.096 y 829.097, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

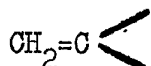
15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un procedimiento para la modificación de un sustrato queratinoso el cual ha sido previamente sometido a una reducción química para convertir con ello el disulfuro en mercaptano, el cual comprende tratar el mismo con una solución oxidante que comprende (a) un iniciador capaz de liberar especies de radicales libres en presencia de mercaptano, siendo capaces dichas especies de radicales libres de iniciar la polimerización de monómeros de vinilo y (b) un compuesto de monómero de vinilo

24
11.1.71.



que contiene por lo menos un grupo de la fórmula



siendo capaz dicho monómero de experimentar polimerización en presencia de dicho iniciador.

5 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual dicho iniciador comprende hidroperóxido de cumeno.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual dicho monómero comprende metacrilato de metilo.

10 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual dicho monómero comprende ácido o anhídrido itacónico.

15 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual dicho iniciador es ácido persulfúrico o una sal soluble en agua del mismo.

6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual la conversión de disulfuro en mercaptano es efectuada por dicho iniciador.

20 7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en el cual la conversión de disulfuro en mercaptano y polimerización del monómero de vinilo es efectuada en una sola etapa.

25 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la conversión de disulfuro en mercaptano es efectuada por un agente reductor en una primera etapa y después de aclarar el substrato tratado, la polimerización del monómero de vinilo tratado es efectuada en una segunda etapa.

28
11.1.71.

380 121

20 EN



5 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 en el cual el agente reductor es ácido tioglicólico, sus sales solubles en agua, bisulfitos solubles en agua, sales solubles en agua de tioglicerina o trihidroximetilfosfina.

10 10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 en el cual el monómero es ácido o anhídrido itacónico.

15 11.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10 en el cual un haluro soluble en agua está presente con el monómero de vinilo durante el tratamiento del sustrato.

12.- Un procedimiento para la modificación de un sustrato queratinoso.

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

Esta Memoria consta de setenta hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 EN ENE. 1911

Madrid,

P. A.

Alberto de Alarcón
Por Poderes

G.D.S.

11.1.71.