

382360



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C08</u> <u>A61</u>
SUBCLASE <u>F</u> <u>K</u>

PATENTE DE INVENCION

Case No. 22.830

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE TETRAPOLIMEROS PARA  
COMPOSICIONES FILMOGENAS APTAS PARA UTILIZARSE COMO  
SPRAY DE AEROSOL.

*Solicitante:* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,  
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Es-  
tado de New Jersey, EE.UU. de A.

En los últimos años han sido ampliamente pa-  
tentados usos de diversos ingredientes polímeros en com-  
posiciones filmógenas. La mayoría de estas composicio-  
nes filmógenas son especialmente aptas para el uso como  
5. componentes en composiciones para el rociado del cabe-



5. llo. Para actuar eficazmente como componente de esta clase, se deben derivar del mismo una multiplicidad de efectos deseables. Por ejemplo, la composición final debe manifestar capacidad de retención del cabello sobre una amplia gama de humedad. Además, la película formada con el rociado no debe ser quebradiza ni pegajosa. Un requisito aún más importante es que la película debe ser fácilmente eliminable del cabello por lavado común. Además, efectos un poco menos importantes, son que el cabello al cual se aplica el rociado deberá retener un alto grado de lustre y brillo y el rociado que se aplica, una vez aplicado, no deberá formar escamas parecidas a caspa cuando se somete el cabello a peinado repetido.

10. Todos estos requisitos del rociado para cabello ya habían sido reconocidos en la técnica y muchos de los productos comerciales existentes para esta finalidad han sido formulados de manera de evitar por lo menos los problemas principales de las composiciones anteriores.

15. Se ha encontrado ahora un material polímero único y superior que se puede utilizar como uno de los componentes en composiciones de rociado para el cabello. El nuevo tetrapolímero de la presente invención posee todos los requisitos y resuelve todos los problemas mencionados mas arriba con respecto a lo que es de esperar de un rociado para cabello comercialmente atrayente y útil cuando se le combina con los otros ingredientes esenciales del mismo. Es decir, un rociado para el cabello, que contiene el nuevo tetrapolímero de la presente invención, ofrece superiores propiedades de retención del cabello sobre una amplia gama de humedad, y la película rociada no

20.

25.

30.



es quebradiza ni pegajosa. Se elimina facilmente del cabello la película rociada, mediante tratamiento normal con champú o jabón y lavado con agua.

5. Además, el tetrapolímero de la presente invención ofrece al formulador comercial una mayor libertad para variar el grado de neutralización, de manera que se puede llevar al óptimo la solubilidad en agua con respecto a la lavabilidad. Se logran estas propiedades únicas mediante un mezclado balanceado de los monómeros componentes del polímero. Para ser más exactos, las características del nuevo tetrapolímero de la presente invención son una función directa de un equilibrio hidrógeno-hidrófilo y la cantidad de grupos carbonilo en el mismo. Además están relacionadas con los grupos carboxilo de tal manera que se puede variar la solubilidad en agua sobre una amplia gama de acuerdo con el grado de neutralización que se controla, según es sabido en la técnica, por la cantidad de base solubilizante que se agrega a la formulación final.
- 10.
- 15.

20. Según se mencionó mas arriba, el nuevo material polímero de la presente invención, que es útil de acuerdo con lo descrito más arriba, es tetrapolímero de (1) N-butilo terciario acrilamida o N-isopropil acrilamida, (2) acrilamida o metacrilamida, (3) N-vinilpirrolidona y (4) ácido acrílico o metacrílico.

25. Se logra las características únicas de este nuevo tetrapolímero variando la cantidad de cada componente monómero sobre una gama relativamente estrecha y crítica. En este sentido, la N-butilo terciario acrilamida ó N-isopropil acrilamida deberá estar presente en una cantidad comprendida aproximadamente entre 70 y 80 % en
- 30.



5. peso, la acrilamida o metacrilamida en una cantidad comprendida aproximadamente entre 5 y 15 % en peso, la N-vinilpirrolidona en una cantidad comprendida aproximadamente entre 5 y 15 % en peso, y el ácido acrílico o metacrílico en una cantidad de aproximadamente entre 1 y 10 % en peso, basándose dichos pesos en el peso total del polímero y totalizando 100 %.

10. El procedimiento de la invención para preparar los tetrapolímeros comprende polimerizar los monómeros mediante procesos en cuerpo, en solución, en emulsión, etc.

15. Puesto que la polimerización del vinilo puede verse inhibida o retardada por el oxígeno, resulta deseable librar los reactivos de oxígeno disuelto y mantener una atmósfera inerte durante todo el curso de la polimerización, convenientemente mediante una purga continua con una corriente de gas inerte tal como nitrógeno o argón. Se puede iniciar la reacción mediante cualquiera de una cantidad de sistemas, de preferencia con una fuente fácil de radicales libres tal como  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azodiisobutironitrilo o compuestos peroxi orgánicos, por ejemplo peróxido de lauroilo y peróxido de benzoilo o los diversos sistemas redox que comunmente comprenden, como componente oxidante, los peróxidos o persulfatos inorgánicos y, como componente reductor, anhídridos sulfuroso, un bisulfito, hidrosulfito o tiosulfato, o un hidroperóxido orgánico y activados.

20. En algunos casos resultará mas deseable una combinación de sistemas. Además, es posible iniciar la polimerización ya sea termicamente o bien mediante radiación sobre una amplia gama de niveles de energía. Se puede modificar la

25. reacción mediante la adición de agentes de transferencia

30.



de cadena para controlar el peso molecular por debajo de su valor máximo y mediante aceleradores para aumentar el régimen de reacción.

5. Cuando se lleva a cabo la polimerización en solución, se comprobará que resulta útil cualquier cantidad de solventes solos o en combinación. La elección no se limita a solventes en los cuales se puede mantener una mezcla homogénea. Resulta particularmente ventajosa una mezcla acetona-agua en la cual todos los reactivos y el producto son solubles, y permite el empleo de un sistema redox inorgánico simple tal como persulfato de amonio-meta-bisulfito de sodio, con sulfato ferroso como acelerador.
10. Cuando se debe aislar el polímero por precipitación, es posible una gran libertad en muchos sentidos debido a la purificación que se puede efectuar mediante los procedimientos de recuperación y mediante lavado o extracción.
15. Cuando se debe usar la mezcla de reacción directamente en la preparación de una composición de aerosol, el alcohol será por lo general el solvente preferido; es ventajoso elegir catalizadores que llevarán la reacción a término sin dejar residuos indeseables.
- 20.

- Debido a la adaptabilidad que permite con respecto a otras condiciones, el método preferido es la polimerización en solución. Se puede controlar el régimen y el grado de polimerización mediante la elección de catalizadores y aditivos, y la cantidad e intervalos de tiempo a los cuales se los introduce, el nivel de la concentración del monómero, la temperatura que se mantiene y el solvente que se usa. Las temperaturas preferidas están
25. comprendidas entre 40 y 80° C, y particularmente entre 40
- 30.



y 60° C.

Se prefiere controlar el peso molecular del tetrapolímero de la presente invención, de manera de obtener viscosidades intrínsecas que no son mayores de aproximadamente 0,55 dl/g.

5.

Se formula el tetrapolímero, descrito aquí y preparado con los cuatro monómeros en las proporciones especificadas mas arriba en composiciones de rociado para el cabello, de acuerdo con lo que se ha descrito mas arriba. En general se puede formular el tetrapolímero, en concentraciones de 0,5 a 4,0 % en peso, en una composición de aerosol de esta clase. Comunmente el aerosol contiene aproximadamente 35 a 65 % en peso de impulsor, y más en particular aproximadamente 45 a 55 %, y aproximadamente 35 a 65 % en peso de un alcohol inferior, en particular aproximadamente 45 a 55 %, siendo los alcoholes preferidos el etanol e isopropanol o mezclas de los mismos con pequeñas cantidades de propanol normal.

10.

15.

Para formar la composición final se debe agregar un agente neutralizador en cantidades suficientes para neutralizar 50 a 100 % de los grupos carboxilo que están presentes en la resina. Si así fuera conveniente, se puede incorporar también a la composición pequeñas cantidades de otros ingredientes comunmente agregados a rociados para el cabello, tales como plastificantes, perfumes, aceites y lanolina, etc. Sin embargo, el tetrapolímero filmógeno constituye la parte esencial de la presente invención.

20.

25.

De preferencia se utiliza un impulsor fluorado en el rociado de aerosol, comprendiendo dicho impulsor

30.



- aproximadamente 50 a 90 % de la nueva formulación. El impulsor provee presión que fuerza la solución a través de una válvula de su envase, y para hacerlo la formulación completada deberá tener una presión de vapor comprendida
5. aproximadamente entre 0,703 y 5,27 kg/cm<sup>2</sup> a 25° C. El impulsor preferido es una mezcla de tricloromonofluorometano y diclorodifluorometano, comprendiendo la mezcla aproximadamente 20 a 50 % en peso de diclorodifluorometano, mientras que el resto es tricloromonofluorometano. Otros im-
10. impulsores utilizables incluyen una mezcla de tricloromonofluorometano (50 a 95 % en peso) y clorodifluorometano (5 a 50 % en peso), y también son utilizables el diclorotetrafluoretano, 1-cloro-1,2-difluoretano, 1,1-difluoretano y monobromomonoclorodifluorometano. Se los puede utilizar
15. solos o en mezcla con tricloromonofluorometano y diclorodifluorometano de manera de ajustar la presión de vapor del sistema a un valor preferido. Por ejemplo, se puede utilizar 1,1-difluoretano solamente como impulsor, en sistemas con presión relativamente alta. Se le puede usar tam-
20. bién en sistemas para presión baja mezclándolo con tricloromonofluorometano para ajustar a un valor mas bajo la presión de vapor de la formulación terminada. En cualquier caso, la presión de vapor de la formulación total estará comprendida aproximadamente entre 0,703 y 5,27 kg/cm<sup>2</sup> a
25. 25° C. La nueva composición contendrá aproximadamente 50 a 90 % en peso de impulsor, aunque se prefiere, por razones económicas prácticas, que la formulación contenga aproximadamente 70 a 80 %. Las formulaciones serán ininflamables debido a los elevados porcentos de los impulsores
30. fluorados que se utilizan normalmente. Se puede emplear



otros impulsores convencionales, pero se prefiere los impulsores fluorados debido a las características de ininflamabilidad.

5. La composición de resina filmógena de la presente invención resulta también útil como recubrimiento temporario en muchas otras aplicaciones en las cuales es deseable que se pueda eliminar fácilmente la película por lavado. En este sentido se puede utilizar la composición en la industria automovilística, industria del vidrio, etc., como recubrimientos temporarios. Para ciertas finalidades se puede utilizar el agente neutralizador a un nivel más bajo u omitirlo por entero para aumentar la resistencia de la película al agua.

10. El 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (AMPD) y el 2-amino-2-metilpropanol (AMP) son neutralizadores preferidos. Sin embargo, se puede usar también otros neutralizadores tales como 2-aminobutanol.

15. Se darán los siguientes ejemplos con fines puramente ilustrativos y no se los interpretará como limitaciones de la presente invención, con excepción de lo definido en las reivindicaciones que se acompaña. Todas las partes y porcentos son en peso a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 1

20. En un recipiente apropiado de reacción, en el orden indicado y con agitación continua, se introducen 33,3 partes de N-butilo terciario acrilamida en 300 partes de acetona, 2,7 partes de ácido acrílico y 40 partes de acetona, 0,6 partes de hidróxido de sodio en 30 partes de agua, 4,5 partes de acrilamida en 15 partes de agua,

25.

30.



5. 4,5 partes de N-vinilpirrolidona y 0,100 partes de metabisulfito de sodio en 10 partes de agua. El recipiente está equipado con un agitador de velocidad variable, condensador de enfriamiento, tubo de admisión de nitrógeno y termómetro. Se calienta la mezcla bajo purga continua con gas nitrógeno y con agitación a 50° C mediante baño de agua. Se agrega entonces los siguientes reactivos en el orden indicado: 0,003 partes de tioglicerol en 1,5 partes de acetona, 0,090 partes de persulfato de amonio en 10 partes de agua y 0,020 partes de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en 20 partes de agua. A través del curso de las 2 1/4 hr siguientes se introduce tioglicerol adicional, 0,045 partes en 22,5 partes de acetona. Se mantiene la temperatura a 50° C y se continua la purga con nitrógeno y la agitación hasta el término a las 10. 3 hr. Se abre entonces el recipiente de reacción comunicándolo con el aire. Se filtra la mezcla de polimerización, se la acidifica con HCl 0,5N en 20 % de exceso y se la dispone en un volumen grande de agua con agitación continua. Se recoge el producto, se le lava con agua y se le seca. 15. Se obtiene un rendimiento de 74 % del tetrapolímero con un contenido de carboxilo de 3,4 %. La viscosidad intrínseca (en etanol absoluto a 30° C) es 0,47 dl/g. 20.

#### EJEMPLO 2

25. Se sigue nuevamente el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que se sustituye la N-butilo terciario acrilamida del mismo por una cantidad equivalente de N-isopropil acrilamida. Se logran resultados similares.

#### EJEMPLO 3

30. Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, con



la excepción de que se sustituye la acrilamida del mismo por cantidades iguales de metacrilamida, se recupera un tetrapolímero similar.

EJEMPLO 4

5. La sustitución del ácido acrílico del Ejemplo 1 por la cantidad equivalente de ácido metacrílico, a igualdad de todas las demás condiciones, da por resultado un tetrapolímero que posee propiedades similares al de dicho Ejemplo 1.

EJEMPLO 5

10. En un recipiente mezclador apropiado se introduce 2,0 % del tetrapolímero del Ejemplo 1 y 52,85 % de etanol. Se agitan los contenidos hasta que se disuelve el tetrapolímero y se agrega entonces con agitación 0,05 %
15. de aminometilpropanodiol como neutralizador y 0,1 % de glicol polietilénico (peso molecular 600) como plastificante. Se dispone el material resultante en una bomba para aerosol en la cual se introduce entonces 45,0 % de una mezcla de tricloromonofluorometano y diclorodifluorometano
20. (60/40) como impulsor. Se rocía cabello con la solución resultante. El cabello conserva eficazmente su forma estilizada y tiene un aspecto suave aún a una humedad relativa del 95 %. El cabello no es pegajoso y no se forman escamas como resultado de peinarlo. Se puede limpiar por
25. completo el cabello lavándolo con soluciones diluidas de los jabones y champús acostumbrados.

EJEMPLOS 6 a 8

30. La sustitución del tetrapolímero utilizado en el Ejemplo 5 por cada uno de los tetrapolímeros de los Ejemplos 2 a 4, individualmente, da por resultado la pro-



5. ducción de un rociado claro para cabello que actúa eficazmente a alta humedad, que no es pegajoso, no forma escamas, y se le elimina con facilidad mediante una solución de jabón o champú en agua corriente. Después de peinar el cabello rociado con el mismo, resulta suave con buen lustre.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 29 de

15. septiembre de 1969, bajo el número Ser. 862.044; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE TETRAPOLIMEROS PARA COMPOSICIONES FILMOGENAS APTAS PARA UTILIZARSE COMO SPRAY DE AEROSOL;

20. caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento de obtención de tetrapolímeros para composiciones filmógenas aptas para utilizarse como spray de aerosol, consistentes en aproximadamente 70 a 80 % de N-t-butilacrilamida ó N-isopropilacrilamida, aproximadamente 5 a 15 % de acrilamida o metacrilamida, aproximadamente 5 a 15 % de N-vinilpirrolidona y aproximadamente 1 a 10 % de ácido acrílico o ácido metacrílico,

30. siendo dichos porcentos en peso, en base al peso total de



5.

dicho tetrapolímero; caracterizado porque en una primera etapa, se mezcla N-t-butilacrilamida o N-isopropilacrilamida, ácido acrílico, hidróxido sódico, acrilamida, N-vinilpirrolidona y meta-bisulfato sódico en acetona; en una segunda etapa, se calienta la mezcla a una temperatura de 50° C, bajo gas nitrógeno; y en una tercera etapa, se añaden los siguientes reactantes: tioglicerol, persulfato amónico y sulfato férrico.

10.

2.- Procedimiento de obtención de tetrapolímeros para composiciones filmógenas aptas para utilizarse como spray de aerosol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid 5 MAYO 1973

AMERICAN CYANAMID COMPANY.  
J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
Ingenieros de Caminos, L. Gasista Facultades