

38 6855



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

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION	
CLASE	C08 061
SUBCLASE	F K

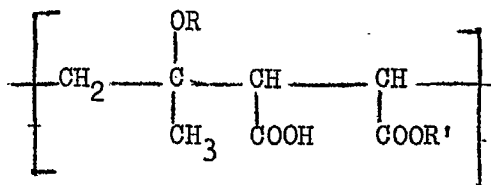
por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE SEMIESTERES DE ANHIDRIDO MALEICO Y 2-ALCOXI-PROPENO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY, AG., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a nuevas composiciones resinosas que son solubles en álcalis suaves y útiles particularmente en formulaciones para el pulverizado del cabello. La invención se refiere asimismo a sistemas mejorados para el tratamiento de cuero.

Las resinas de esta invención son semiésteres de copolímeros de anhídrido maléico y alfa, 2-alcoxipropeno representados por las unidades que se repiten de la fórmula



POOR  
QUALITY

38 68 55



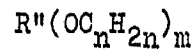
en la que

R es un grupo alquílico que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y

R' es un grupo de monoéter de óxido de alquileno de la fórmula general:

5.

Fórmula



en la que

n es un número entero de 2 a 4 inclusive,

10.

m es un número entero de 1 a 20 y

R'' es un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono

Una realización ulterior de esta invención incluye asimismo mezclas de semiésteres de monoéter de óxido de alquileno descritos anteriormente y semiésteres alquílicos en donde el grupo alquílico es de 1 a 8 átomos de carbono. Las composiciones de resina que comprenden los semiésteres mixtos pueden contener de 2 a 100% en peso de los los semiésteres de monoéter de óxido de alquileno y de 0 a 98% en peso de los semiésteres alquílicos.

15.

20.

Las presentes resinas son útiles como los componentes principales en sistemas para el tratamiento de cuero y en pulverizaciones para el cabello. Para las composiciones de tratamiento del cuero, se prefieren semiésteres preparados a partir de copolímeros de peso molecular

25.

386855



- bajo. En las composiciones para el pulverizado del cabello, los semiésteres de esta invención son particularmente útiles como el componente formador de película. Para este propósito, pueden emplearse los semiésteres
5. preparados a partir de copolímeros tanto de peso molecular inferior como superior. Los semiésteres mixtos se emplean ventajosamente en formulaciones para el pulverizado del cabello cuando el copolímero de anhídrido maleico/2-alcoxipropeno es de un peso molecular inferior.
10. Generalmente los copolímeros de peso molecular bajo tienen las viscosidades intrínsecas hasta aproximadamente 0,12 y los copolímeros de peso molecular superior tienen las viscosidades intrínsecas de aproximadamente 0,2 y superiores. La viscosidad intrínseca se mide a 30°C en
15. tetrahidrofurano.

- El copolímero de anhídrido maleico/2-alcoxipropeno que se convierte a semiéster, puede prepararse por un método descrito de la solicitud copendiente de Okamura et al, Serial Nº 842.382, presentada en 16 de julio de
20. 1.969. El copolímero preparado por este método es generalmente de peso molecular inferior que tiene una viscosidad intrínseca de hasta aproximadamente 0,1. Los copolímeros que tienen viscosidades intrínsecas superiores se pueden preparar por la adición de 2-metoxipropeno a la mezcla reaccional como se describe en el ejemplo 2 de esta solicitud.
- 25.

38 6855



Los copolímeros preparados por este método tienen viscosidades intrínsecas de hasta aproximadamente 0,45.

En general, los semiésteres de los polímeros anteriores se preparan al calentar y agitar el copolímero

5. de anhídrido maléico/2-alcóxipropeno con o un éter-alcohol o mezcla de (éter-alcohol) y un alcohol alquílico. El

citado alcohol o las citadas mezclas de alcohol se pueden emplear o en cantidades equimolares o en exceso con referencia al anhídrido maléico. La temperatura reaccio-

10. nal se encuentra en la gama desde aproximadamente 50° a aproximadamente 150°C. El procedimiento se puede realizar o en presencia o en ausencia tanto de un disolvente iner-

te como de un catalizador ácido. Bajo estas condiciones se forma solamente un semiéster. Ejemplos ilustrativos

15. de alcoholes alifáticos que se pueden emplear en preparar los copolímeros de semiéster mixtos son el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, el butanol, el hexanol, el octanol y similares. Ejemplos de (éter-alcoholes)

20. incluyen el 2-metoxietanol; el 2-etoxietanol; el 2-butoxietanol; el 2-hexoxietanol; los éteres metílico, etílico, propílico, butílico y hexílico de dietilenglicol; el éter metílico de trietilenglicol; el éter butílico de trieti-

25. lenglicol; los metoxipolietilenglicoles, tal como carbovax 350 o 750 (fabricados por Unión Carbide), el polietileno (20) éter estearílico; el éter butílico de propi-

38 6855



lenglicol; el éter metílico de propilenglicol y similares.

Si se utiliza un alcohol en una cantidad equimolar entonces se prefiere realizar la reacción en un disolvente inerte. Disolventes apropiados que se pueden utilizar

5. como disolventes que tienen un punto de ebullición efectivo de por lo menos 50° C, incluyen cetonas similares a acetona, metiletilcetona, éteres similares a tetrahydrofurano, dioxano o aromáticos tal como tolueno, etilbenceno, xileno y similares.

10. Los catalizadores ácidos que se pueden emplear en preparar los semiésteres son los ácidos minerales y los ácidos sulfónicos aromáticos. Ejemplos ilustrativos de los ácidos minerales son el ácido sulfúrico, el ácido clorhídico, el ácido fosfórico y similares. Ejemplos

15. ilustrativos de ácido sulfónicos aromáticos son el ácido bencen-sulfónico, el ácido toluensulfónico, el ácido xilensulfónico, el ácido 5-nitro-1,3-bencendisulfónico, el ácido 1,3-bencendisulfónico, el ácido 1,3,5-bencentrisulfónico, el ácido naftalensulfónico, el ácido antracensulfónico y similares.

20. Como se observó anteriormente, los copolímeros de semiéster de esta invención pueden utilizarse como el componente formador de película en composiciones para el pulverizado del cabello. Las películas formadas a partir
25. de las pulverizaciones en el cabello tienen en general

38 6855



buenas propiedades de adherencia y buena flexibilidad además de buenas propiedades de retención del ondulado en tiempo húmedo. Los copolímeros se pueden emplear asimismo como agentes para tratar el cuero.

5. Para ilustrar ulteriormente la naturaleza de esta invención se presentan a continuación los siguientes ejemplos. Los ejemplos 1 a 4 ilustran la preparación de los copolímeros de anhídrido maléico/2-alcooxipropeno y los ejemplos 5 a 9 ilustran la preparación de los semiésteres de los citados copolímeros.
- 10.

EJEMPLO 1

2,5 partes de anhídrido maléico y 0,2 partes de alfa, alfa'-azo-bis-isobutironitrilo se adicionan a 46,7 parte dimetilcetal de acetona. La mezcla se hace reaccionar durante 20 horas a 60° para obtener 3,54 partes de copolímero. El productos, un copolímero de anhídrido maléico y 2-metoxipropeno, es un material blanco, pulverulento, que tiene la viscosidad intrínseca de 0,1 en tetrahydrofurano a 30°C.

15.

20.

25.

Si, en lugar de 46,7 partes de dimetilcetal de acetona, se utilizan 50 partes de dietilcetal de acetona, 50 partes de dipropilcetal de acetona o 55 partes de dibutilcetal de acetona, y se procede por otra parte en la misma forma, se obtienen los copolímeros 1:1 de anhídrido maléico y de los alcoxialquenos derivados de los cetales

38 6855



mencionados.

EJEMPLO 2

5. En un tubo reaccional se disponen 1,48 partes de anhídrido maléico, 1,08 partes de 2-metoxipropeno 12,5 partes de dimetilcetal de acetona y 0,06 partes de alfa, alfa'-azo-bis-isobutironitrilo y se disuelve para formar una solución clara. El tubo de vidrio se llena de nitrógeno, se sella y calienta durante 24 horas a 60°. El polímero formado se separa por succión, se lava con dimetil-
10. cetal de acetona y se seca. Se obtiene 2,47 partes de copolímero de anhídrido maléico/ 2-metoxipropeno como un polvo blanco. La viscosidad intrínseca del copolímero a 30°C, en tetrahidrofurano es de 0,24.

EJEMPLO 3

15. Cuando en el ejemplo 2 las cantidades de 2-metoxipropeno y dimetilcetal de acetona son 0,54 y 13,3 partes respectivamente, se obtienen 2,1 partes del copolímero. La viscosidad intrínseca es de 0,16.

EJEMPLO 4

20. Cuando en el ejemplo 2 se reemplaza el dimetilcetal de acetona por 7,9 partes de 1,4-dioxano, se obtienen 2,57 partes del copolímero. La viscosidad intrínseca es de 0,3.

25. EJEMPLO 5

386855



11,9 partes de copolímero de anhídrido maléico/2-metoxipropeno de una viscosidad intrínseca de 0,1 y 31,5 partes de 2-etoxi-etanol se agitan en una atmósfera de nitrógeno durante 10 horas a 110°C. El semiéster polimérico se separa al verter la mezcla reaccional en éter dietílico. Tras secado, se obtienen 12,1 partes de semiéster 2-etoxietílico de copolímero de anhídrido maléico/2-metoxipropeno como un polvo blanco casi incoloro. El material se disuelve fácilmente en etanol.

10. EJEMPLO 6

Cuando en el ejemplo 5 se reemplaza el copolímero de anhídrido maleico/2-metoxipropeno por 14,9 partes de copolímero de anhídrido maleico/2-butoxipropeno, se obtiene un semiéster de 2-etoxietanol del copolímero de partida en el ejemplo 5.

15. EJEMPLO 7

Cuando en el ejemplo 5, se reemplaza 2-etoxietanol por 31,5 partes de 3-etoxipropanol, se obtiene un semiéster de 3-etoxipropanol de copolímero de anhídrido maleico/2-metoxipropeno.

20. EJEMPLO 8

25. Se agitan a temperatura de reflujo en un atmósfera de nitrógeno durante 10 horas, 10 partes de copolímero de anhídrido maleico/2-metoxipropeno que tiene una viscosidad intrínseca de 0,1, 10,4 partes de Brij 78 (un

38 68 55



- éster monoestearílico de polietileno (20) fabricado por Atlas Chemical Industries, Inc.), 2,3 partes de etanol, 0,2 partes de ácido clorhídrico concentrado y 16 partes de metiletilcetona. El semiéster polimérico se separa al
5. verter la mezcla reaccional en éter dietílico. Tras secado, se obtiene 12,3 partes de los semiésteres mixtos de copolímero de anhídrido maléico/2-metoxipropeno que contiene Brij 78 y grupos de etanol como el componente de alcohol.
10. EJEMPLO 9
- Cuando en el ejemplo 8 se reemplaza etanol por 3,7 partes de n-butanol, se obtienen 12,7 partes de los semiésteres mixtos de copolímero de anhídrido maleico/2-metoxipropeno que contiene Brij 78 y grupos de n-butanol como el componente de alcohol.
15. EJEMPLO 10
- Preparación de composición para el pulverizado del cabello.
- 7,9 partes de semiéster de 2-etoxietanol de copolímero de anhídrido maléico/2-metoxipropeno que tiene una viscosidad intrínseca de 30°C en tetrahydrofurano de 0,24 y 0,14 partes de triisopropanolamina se disuelven en 52 partes de etanol anhidro. La solución de polímero se pulveriza con un dispensador de aerosol sobre
20. una muestra de cabello humano que luego se peinó y se fi-
- 25.

38 6855



jó en un ondulado. Tras secado se formó una película delgada transparente no gomosa sobre el cabello que proporcionó una elevada retención del ondulado. Al lavar con agua caliente y jabón o preparaciones de champú convencionales, se eliminó fácilmente la película.

5.

Se obtienen similares resultados con formulaciones que contienen copolímeros de semiéster mencionados a continuación:

10. 1) Semiéster metílico de dietilenglicol preparado a partir de copolímero de anhídrido maleico/2-metoxipropeno que tiene una viscosidad intrínseca a 30°C en tetrahidrofurano de 0,1.

15. 2) Semiéster hexílico de dietilenglicol obtenido a partir de copolímero de anhídrido maleico/2-metoxipropeno con una viscosidad intrínseca a 30°C en tetrahidrofurano de 0,1.

3) Semiéster metílico de dietilenglicol de copolímero de anhídrido maleico/2-butozipropeno.

20. 4) Semiéster mixto obtenido a partir de copolímero de anhídrido maleico/2-metoxipropeno que tiene una viscosidad intrínseca a 30°C en tetrahidrofurano de 0,1, n-butanol y metoxi-poli-etilenglicol de un peso molecular de aproximadamente 750 como el componente de alcohol en una relación molar de 9,5 a 0,5.

25. 5) Semiéster mixto obtenido a partir de copo-

38 6855



límero de anhídrido maleico/2-metoxipropeno que tiene una viscosidad intrínseca de 30°C en tetrahidrofurano de 0,1, n-butanol y metoxi-trietilenglicol en una relación molar de 1:2.

5. 6) Un copolímero de semiéster como se ha descrito en el ejemplo 8.

EJEMPLO 11

10. 100 gramos de cuero de becerro descarnado y curtido al cromo se llevan a un pH de 5. El cuero se lava y luego se trata con una solución recién preparada de 3,5 gramos de carbonato sódico, 4 gramos del producto descrito en el ejemplo 5 y 100 gramos de agua. El tratamiento se realiza a 35°C y dura 40 minutos. Tras lavado del material durante 5 minutos a 40°C, se somete el cuero al
15. procedimiento normal de engrasado y teñido y finalmente se seca.

20. Como un resultado de este tratamiento se obtiene un cuero blando y de grano fino de buena plenitud e hinchazón. La tingibilidad del cuero no es influenciada significativamente por el tratamiento.
-

38 6855



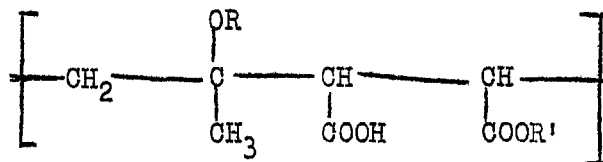
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 888.832 del 29 de diciembre de 1.969.

5.

1.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de semiésteres de anhídrido maleico y 2-alcoxi-propeno, de la fórmula general.

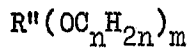
10.



en la que

R es un grupo alquílico que tiene hasta 4 átomos de carbono y

R' es un grupo de monoéter de óxido de alquileno o una mezcla de monoéter de óxido de alquileno y de grupo alquílico que tiene hasta 8 átomos de carbono, teniendo el citado grupo de monoéter de óxido alquilénico la fórmula:



en la que

*Handwritten signature or initials.*

15.  
20.

38 6855

n es un número entero de 2 a 4 inclusive,

m es un número entero de 1 a 20 y

R" es un grupo alquílico que contiene de 1 a 18 átomos de carbobo.

5. caracterizado porque se hace reaccionar, agitando, a temperaturas entre 50 y 150°C, el copolímero de anhídrido maleico/2-alcoxipropeno con un éter-alcohol o mezcla de éter-alcohol y alcohol alquílico, en proporción equimolecular o en exceso de estos últimos respecto al
10. anhídrido maleico, obteniéndose, en presencia de un disolvente inerte y de un catalizador ácido un semiéster mixto y en ausencia de aquellos sólo un semiéster.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como alcoholes alquílicos se emplean
15. los seleccionados entre metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, octanol y similares.
- 3.- Procedimientos según la reivindicación 1, caracterizado porque como éter-alcoholes se utilizan los comprendidos entre 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-buto-
20. xietanol, 2-hexoxietanol, éteres metílico, etílico propílico, butílico hexílico del dietilenglicol, éter metílico del trietilenglicol, éter butílico del trietilenglicol, los metoxipolietilenglicoles, preferentemente carbovax 350 ó 750, los polietilen (20) esteariléter,
25. éter butílico del propilenglicol y éter metílico de propilenglicol y similares.
- for*

386855

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque utilizando alcohol en proporción equimolecular, la reacción se lleva preferentemente en un disolvente inerte, seleccionado entre los metiletacetona y cetona similares a la acetona, o éteres del tetrahidrofurano, dioxano, o aromáticos tales como tolueno, etilbenceno, xileno y similares.

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque como catalizadores ácidos se utilizan los ácidos minerales y sulfónicos aromáticos.

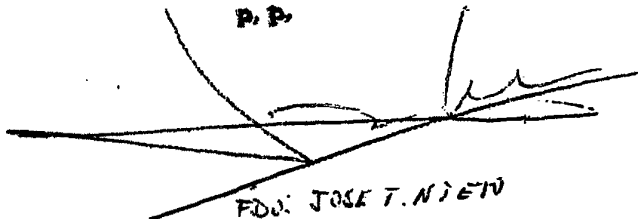
6.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de semiésteres de anhídrido maleico y-2-alcoxi-propeno.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 Diciembre 1970

JAIME ISERN

P. P.



FOO: JOSE T. NIETO

POOR  
QUALITY