

1442299

P.- 61.662

JV-Cde 29841 Série 137  
A-II "Terpolymère Gre  
ffé"

- 3 NOV. 1975

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C08G // A61K

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de L'OREAL

sociedad anónima francesa

establecida en 14, rue Royale, Paris 8<sup>o</sup>, Francia.

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COPOLIMEROS INJER-  
TADOS Y RETICULADOS"

(Clase Internacional A61k, C08g)

El presente invento tiene por objeto nuevas composiciones cosméticas a base de copolímeros insertados y reticulados y los nuevos copolímeros utilizados.

5 Ha sido ya propuesto utilizar para la realización de composiciones cosméticas tales como lacas o lociones de marcado, diferentes tipos de polímeros que pueden ser bien homopolímeros o bien copolímeros.

Entre éstos, se pueden citar la polivinilpirrolidona, los copolímeros tales como el copolímero  
10 vinilpirrolidona/acetato de vinilo; los copolímeros de acetato de vinilo y un ácido carboxílico no saturado tal como el ácido crotónico; los copolímeros que resultan de la polimerización de acetato de vinilo, ácido crotónico y un éster acrílico, metacrílico o un éster  
15 alcoholvinílico; los copolímeros que resultan de la copolimerización de acetato de vinilo, ácido crotónico y un éster vinílico de un ácido de cadena carbonada larga o también de un éster alílico o metálico de un ácido de cadena larga carbonada; los copolímeros que  
20 resultan de la copolimerización de un éster de un alcohol no saturado y un ácido carboxílico saturado de cadena carbonada corta, de un ácido no saturado de cadena carbonada corta, y al menos un éster de un alcohol saturado de cadena carbonada larga y un ácido no  
25 saturado de cadena carbonada corta y los copolímeros

que resultan de la polimerización de al menos un éster no saturado y al menos un ácido no saturado.

5 Estos copolímeros de los cuales algunos de ellos han gozado de un amplísimo aprovechamiento, presentan efectivamente una buena afinidad para la queratina de los cabellos, pero sin embargo, no tienen el conjunto de propiedades cosméticas que se requieren generalmente para la realización de excelentes lacas y lociones de mercado.

10 La Sociedad solicitante, después de importantes estudios, acaba de comprobar de manera totalmente sorprendente que es posible preparar excelentes composiciones cosméticas tales como lacas o lociones de marcado utilizando un tipo particular de copolímeros, teniendo estos copolímeros la característica de estar a la vez injertados y reticulados.

El presente invento tiene pues por objeto nuevas composiciones cosméticas de mejor calidad que las que son conocidas hasta este momento.

20 Los copolímeros utilizables según el invento permiten preparar composiciones cosméticas tales como lacas o lociones de marcado, que dan lugar a la formación de películas que presentan un excelente poder de lacado, notablemente superior al obtenido con las resinas ya conocidas.

De ello se deduce que las composiciones cosméticas según el invento proporcionan excelentes resultados.

5 Los copolímeros utilizables según el invento confieren igualmente a las lacas y lociones de marcado, otras ventajas particularmente interesantes. Permiten preparar películas que presentan un brillo notablemente superior a la de los copolímeros corrientemente utilizados hoy día.

10 Además, presentan gran afinidad para los cabellos, lo que presenta la doble ventaja de conferir un mejor aspecto a la cabellera cuando los copolímeros según el invento están presentes en las lociones de marcado, así como permitir el peinado de la cabellera  
15 sin destrucción importante de la película de copolímeros. Se sabe en efecto, que cuando se utilizan resinas del tipo actualmente conocido, el peinado provoca la eliminación casi total de estas resinas que caen en formma de un polvo blanco. Por el contrario, en el caso de  
20 las composiciones cosméticas según el invento, es posible el peinado, mientras que las películas de copolímeros, pueden ser sin embargo fácilmente eliminadas por cepillado o por lavado con ayuda de un champú de tipo convencional.

25 El presente invento tiene pues por objeto

el producto industrial nuevo que constituye una composición cosmética que contiene en mezcla en un vehículo cosmético apropiado al menos un copolímero injertado y reticulado, resultando este copolímero de la copolimerización :

- 5 a) de al menos un monómero del tipo no iónico,
- b) de al menos un monómero del tipo iónico o de N-vinil-pirrolidona
- 10 c) de polietilenglicol, y
- d) de un agente de reticulación elegido del grupo constituido por dimetacrilato de etilenglicol, ftalatos de dialilo, divinilbencenos, tetraaliloxietano y polialil
- 15 sacarosas que tienen de 2 a 5 grupos alilo por mol de sacarosa.

Por "copolímero injertado y reticulado" se debe entender copolímeros que contienen en su cadena principal ramificaciones o injertos, estando éstos unidos ellos mismos los unos a los otros por medio de un agente de reticulación.

20 Resulta pues que estos copolímeros injertados y reticulados contienen una red de ramificaciones bastante densa, que depende en gran parte del grado de

25 insaturación del agente de reticulación.

Los copolímeros injertados son polímeros bien conocidos que, esquemáticamente, pueden estar representados de la siguiente manera :

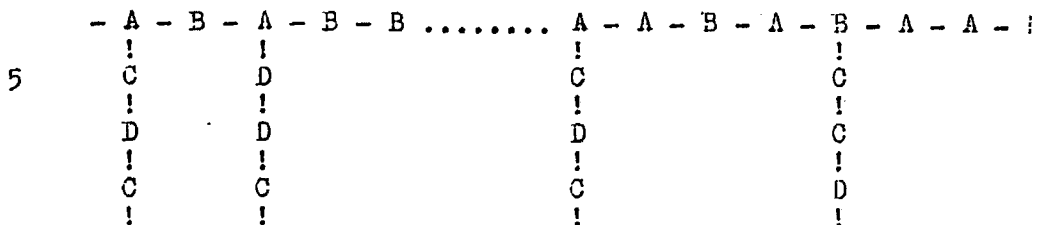


Figura 1

10 La cadena principal - A - B - A - B - B - ...  
 ... A - A - B - A - B ..... constituye "la espina dorsal" del copolímero injertado y los eslabones - C - D ...  
 D - C - constituyen los injertos.

15 Los copolímeros injertados y reticulados pueden igualmente estar esquemáticamente representados de la siguiente manera :

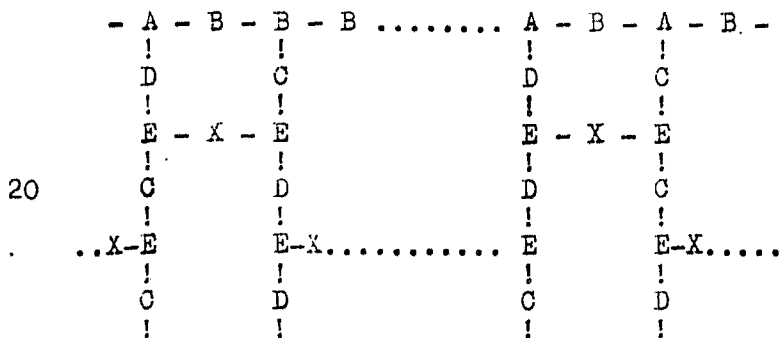


Figura 2

25 La cadena principal o "espina dorsal" - A -  
 - B - B - B ... A - B - A - B - es idéntica a la del

copolímero injertado, lo mismo que los injertos. Sin embargo, intervienen en los copolímeros injertados y reticulados, los eslabones - E - X - E - que unen entre sí los diferentes injertos y/o las diferentes "espinas dorsales" de los polímeros.

Estos eslabones E - X - E provienen del agente de reticulación que, cuando contiene dos insaturaciones (como en la figura 2) forma redes de reticulación bi-dimensionales.

Como se ha mencionado anteriormente el agente de reticulación puede igualmente contener varias insaturaciones y en este caso las redes de reticulación son tridimensionales ... o pluri-dimensionales.

El grado de insaturación es como mínimo de 2 y puede ser, en el caso de las polialilsacarosas, igual a 5.

Según el invento, los monómeros no iónicos pueden ser de un tipo muy variado y entre éstos se pueden citar en particular : acetato de vinilo, estearato de vinilo, laurato de vinilo, propionato de vinilo, estearato de alilo, laurato de alilo, maleato de dietilo, acetato de alilo, metacrilato de metilo, cetilviniléter, estearilviniléter y hexeno-1.

Los monómeros iónicos pueden ser igualmente de un tipo muy variado y entre éstos se pueden citar

en particular: ácido crotónico, ácido aliloxiacético, ácido vinilacético, ácido maleico, ácido acrílico, y ácido metacrílico.

5 El prepolímero sobre el que se efectúa el injerto es como se ha indicado anteriormente el polietilenglicol cuyo peso molecular está generalmente comprendido entre 200 y varios millones, pero preferiblemente entre 300 y 30.000.

10 Los copolímeros injertados y reticulados utilizables según el invento están constituidos preferiblemente :

- a) por 5 a 85% en peso de al menos un monómero no iónico,
- 15 b) por 3 a 80% en peso de al menos un monómero iónico o por N-vinilpirrolidona,
- c) por 2 a 50% en peso, pero preferiblemente por 5 a 30% de polietilenglicol, y
- 20 d) por 0,01% a 8% en peso de un agente de reticulación, estando el porcentaje del agente de reticulación expresado con relación al peso total de a)+b)+c).

25 Así si se copolimerizan 246 g de acetato de vinilo (82%), 24 g de ácido crotónico (8%) y 30 g de polietilenglicol (10%), la cantidad de agente de reticulación podrá variar entre 0,03 g (0,01%) y 24 g (8%).

Los copolímeros injertados y reticulados tales como los así definidos tienen generalmente un peso molecular comprendido entre 10.000 y 1.000.000, pero preferiblemente comprendido entre 15.000 y 500.000.

5 Las composiciones cosméticas según el invento pueden presentarse bien en forma de lociones de marcado, o bien en forma de lacas para cabellos.

10 Las lociones de marcado según el invento se presentan en forma de soluciones acuosas o hidroalcohólicas que contienen de 5 a 70% de alcohol y tienen una concentración en copolímero injertado y reticulado comprendida entre 0,4 y 5%. Los alcoholes generalmente utilizados para la realización de tales lociones de marcado son preferiblemente alcoholes alifáticos inferiores de bajo peso molecular tales como etanol o isopropanol.

20 Las lacas para cabellos según el invento son obtenidas por disolución en un alcohol de al menos un copolímero injertado y reticulado tal como se ha definido anteriormente, siendo esta solución situada en una bomba aerosol y mezclada con un gas propulsor licuado, bajo presión.

25 Se puede por ejemplo obtener una laca aerosol según el invento añadiendo a una mezcla constituida por 1/4 a 1/3 de alcohol alifático anhidro tal como

5 etanol o isopropanol y 3/4 a 2/3 de un propulsor o de una mezcla de propulsor licuado tal como hidrocarburos halogenados del tipo triclorofluorometano o diclorodifluorometano, 0,5 a 4% en peso de al menos un copolímero injertado y reticulado.

10 Cuando, en las composiciones según el invento los copolímeros injertados y reticulados, contienen funciones ácidas carboxílicas libres, éstas pueden ser neutralizadas con ayuda de una base en una proporción comprendida entre 50 a 100% de la cantidad correspondiente a una neutralización estequiométrica, con ayuda de una base orgánica o mineral tal como amoníaco, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropilaminas, morfolina, amino-2-metil-2-propanol-1, amino-2-  
15 -metil-2-propanodiol-1,3, etc...

20 Por supuesto, es posible añadir a las composiciones cosméticas según el invento coadyuvantes tales como plastificantes, perfumes, colorantes, o cualquier otro coadyuvante convencional empleado en cosmética:

25 El presente invento tiene igualmente por objeto un procedimiento de marcado, este procedimiento consiste en impregnar los cabellos con ayuda de una loción según el invento, enrollar los cabellos en rulos de marcado que tienen un diámetro de 15 a 30 mm y

secar los cabellos así enrollados.

El presente invento tiene además por objeto los nuevos copolímeros injertados y reticulados que resultan de la copolimerización :

5 a) de 5 a 85% en peso de al menos un monóme  
ro no iónico elegido del grupo constituido por acetato  
de vinilo, estearato de vinilo, laurato de vinilo, pro  
pionato de vinilo, estearato de alilo, laurato de ali  
lo, maleato de dietilo, acetato de alilo, metacrilato  
10 de metilo, cetilviniléter, estearilviniléter y hexe-  
no-1,

b) de 3 a 80% en peso de al menos un monóme  
ro iónico elegido del grupo constituido por ácido cro  
tónico, ácido aliloxiacético, ácido vinilacético, áci  
15 do maleico, ácido acrílico y ácido metacrílico o N-vi  
nilpirrolidona;

c) de 2 a 50% en peso pero preferiblemente  
de 5 a 30% de polietilenglicol; y

d) de 0,01 a 8% de un agente de reticulación  
20 elegido del grupo constituido por :

dimetacrilato de etilenglicol, ftalatos de  
dialilo, divinilbencenos, tetraaliloxietano  
y polialilsacarosas que tienen de 2 a 5 gru  
pos alilo por mol de sacarosa, estando el  
25 porcentaje de agente de reticulación expre-

sado con relación al peso total de a)+b)+c).

5 Las características (pesos moleculares, constitución, etc...) dadas anteriormente para los copolímeros injertados y reticulados utilizables en las composiciones cosméticas según el invento se aplican igualmente para los nuevos copolímeros injertados y reticulados tales como los así definidos.

10 El presente invento tiene además por objeto el procedimiento de preparación de copolímeros injertados y reticulados. La reacción de polimerización puede ser efectuada según los métodos clásicos, es decir en masa, en suspensión, en emulsión o en solución en un disolvente. De modo preferible, la polimerización se realiza bien en masa, o bien en suspensión.

15 Los iniciadores de polimerización son en general los iniciadores clásicos de polimerización de tipo radical, pero su elección depende principalmente de los diferentes monómeros utilizados y del medio de reacción. Entre los diferentes iniciadores utilizables según el invento, se pueden citar particularmente los peróxidos tales como peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de acetilo e hidroxiperóxido de benzoílo; los catalizadores que, por descomposición  
20 liberan un gas inerte tal como azo-bisisobutironitrilo;  
25

los catalizadores de óxido-reducción tales como el per  
sulfato de sodio, sulfito de sodio y agua oxigenada.  
La concentración del iniciador está generalmente com-  
prendida entre 0,2 y 15% y preferiblemente entre 0,5  
5 y 12% en peso con relación al peso total de los reac-  
tivos (monómeros, polietilenglicol y agente de reticu-  
lación).

En la polimerización en suspensión, importa  
que los diferentes reactivos no sean miscibles con el  
10 agua o el líquido inerte utilizado para realizar la  
polimerización. En consecuencia, si se utiliza agua  
como medio de suspensión, es necesario saturarla con  
una sal mineral tal como el cloruro de sodio, porque  
el polietilenglicol es soluble en agua. Si uno de los  
15 monómeros es igualmente soluble en agua (caso de los  
ácidos) la adición de cloruro de sodio tiene por efec-  
to ponerlo en suspensión y así la totalidad de los re-  
activos se encuentran entonces en las gotitas.

Los agentes de suspensión utilizados según  
20 el presente invento pueden ser los convencionalmente  
empleados tales como la hidroxietilcelulosa conocida  
con la denominación comercial de "Cellosize" ácido  
poliacrílico reticulado conocido con la denominación  
de "Carbopol" y los alcoholes polivinílicos conocidos  
25 con la denominación comercial de "Rhodoviol" etc...

Cuando la polimerización tiene lugar en emulsi<sub>ó</sub>n, la reacción se efectúa en presencia de un agente emulsionante tal como por ejemplo estearato de potasio, palmitato de potasio, laurato de potasio, clorhidrato de laurilamina, etc...

El peso molecular de los copolímeros injertados y reticulados puede ser regulado introduciendo a lo largo de la polimerización pequeñas cantidades (0,05 a 0,4% en peso) de agente regulador de cadenas tal como aldehidos, como el butiraldehido, o sustancias cloradas tales como cloroformo, bromoformo, tetracloruro de carbono, mercaptanos tales como laurilmercaptano, etc...

Con el fin de hacer comprender mejor el invento, se van a describir ahora a título de ilustración y sin ningún carácter limitativo ejemplos de preparación de copolímeros injertados y reticulados, así como ejemplos de composiciones cosméticas a base de estos copolímeros.

## EJEMPLOS DE PREPARACION DE COPOLIMEROS

### EJEMPLO 1

En un matraz de fondo redondo de 2 litros provisto de un agitador mecánico, un tubo para suministro de nitrógeno, un termómetro y un refrigerante, se introducen 400 g de una solución acuosa que contiene 104 g

de cloruro de sodio y 0,8 g de Cellosize. Después se introduce una solución compuesta de 246 g de acetato de vinilo, 24 g de ácido crotonico, 30 g de polietilenglicol (peso molecular (PM) = 20.000), 0,6 g de tetra-  
5 -aliloxietano y 6 g de peróxido de benzóilo al 100%. Después de la adición, se calienta con agitación y a reflujo durante aproximadamente 8 horas. Después de este tiempo la polimerización ha terminado. Las perlas obtenidas son lavadas y recuperadas de forma convencio-  
10 nal.

Rendimiento : 85%

Índice de acidez : 53,8

Viscosidad ..... (solución al 5% en DMF  
a 35°C)

15

: 7,73 cps.

#### EJEMPLO 2

En un matraz de fondo redondo de 1 litro provisto de un agitador mecánico, un tubo para suministro de nitrógeno, un termómetro y un refrigerante, se in-  
20 troducen 220 g de una solución acuosa que contiene 77 g de cloruro de sodio y 0,44 g de Cellosize. Después se introduce una solución compuesta por 82 g de acetato de vinilo, 8 g de ácido crotonico, 10 g de polietilenglicol (peso molecular : 20.000), 15 g de dialiléter  
25 y 10 g de azo-bisisobutironitrilo. Después de la adi-

ción, se calienta a 70°C durante 24 horas. Después de este tiempo, la polimerización ha terminado. Las perlas obtenidas son lavadas y recuperadas de forma convencional.

5

Rendimiento : 82%

EJEMPLO 3

Se polimeriza según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 :

|    |  |       |
|----|--|-------|
|    | - Acetato de vinilo                      | 63 g  |
| 10 | - N-vinilpirrolidona                     | 27 g  |
|    | - Polietilenglicol de PM 20.000          | 10 g  |
|    | - Tetraaliloxietano                      | 0,1 g |
|    | - Azo-bis-isobutironitrilo               | 4 g   |
|    | - Cloruro de sodio                       | 152 g |
| 15 | - Solución de Cellosize al 0,06% en agua | 400 g |

Características del polímero obtenido :

Viscosidad ..... (solución al 5% en DMF a 35°C): 2,71 cps.

EJEMPLO 4

20 Se polimeriza según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 :

|    |                                 |       |
|----|---------------------------------|-------|
|    | - Acetato de vinilo             | 72 g  |
|    | - Acido crotónico               | 8 g   |
|    | - Polietilenglicol de PM 20.000 | 20 g  |
| 25 | - Tetraaliloxietano             | 0,2 g |

- Peróxido de benzoílo 2 g
- Solución de Cellosize al 0,2 % en agua 200 g
- Cloruro de sodio 76 g

Características del polímero obtenido :

5

Indice de acidez : 57

Viscosidad (solución al 5% en DMF a 35°C) : 6 cps

EJEMPLO 5

Se polimeriza según el procedimiento descri

to en el ejemplo 1 :

- 10 - Acetato de vinilo 82 g
- Acido crotónico 8 g
- Polietilenglicol de PM 4000 10 g
- Tetraaliloxietano 0,2 g
- Solución de Cellosize al 0,2% en agua 200 g
- 15 - Cloruro de sodio 76 g
- Peróxido de benzoílo 2 g

Características del polímero obtenido :

Indice de acidez : 57,8

Viscosidad (solución al 5% en DMF a 35°C) : 3,17 cps.

20

EJEMPLO 6

Se polimeriza según el procedimiento descri

to en el ejemplo 1 :

- Acetato de vinilo 82 g
- 25 - Acido crotónico 8 g

- Polietilenglicol de PM 1500 10 g
- Tetraaliloxietano 0,2 g
- Solución de Cellosize al 0,2% en agua 200 g
- Cloruro de sodio 76 g
- 5 - Peróxido de benzoílo 2 g

Características del polímero obtenido :

Indice de acidez : 57,9

Viscosidad (solución al 5% en DMF a 35°C) : 2,83 cps.

10 EJEMPLO 7

Se polimeriza según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 :

- Acetato de vinilo 70 g
- Acido crotónico 20 g
- 15 - Polietilenglicol de PM 20.000 10 g
- Tetraaliloxietano 0,2 g
- Peróxido de benzoílo 2 g
- Solución de Cellosize al 0,4% en agua 200 g
- 20 - Cloruro de sodio 76 g

Características del polímero obtenido :

Indice de acidez : 136

Viscosidad (solución al 5% en DMF a 35°C) : 2,18 cps.

25

18.8.73

### EJEMPLO 8

Se polimeriza según el ejemplo 1:

|    |  |     |   |
|----|--|-----|---|
|    | - Acetato de vinilo                              | 85  | g |
|    | - Acido crotónico                                | 5   | g |
| 5  | - Polietilenglicol de PM 4000                    | 10  | g |
|    | - Tetraaliloxietano                              | 0,2 | g |
|    | - Peróxido de benzóilo                           | 2   | g |
|    | - Solución de Cellosize al 0,2% en agua          | 200 | g |
|    | - Cloruro de sodio                               | 76  | g |
| 10 | Características del polímero obtenido:           |     |   |
|    | Índice de acidez : 39                            |     |   |
|    | Viscosidad (solución al 5% en DMF a 35°C) : 5,15 |     |   |

### EJEMPLO 9

15 Se polimeriza según el ejemplo 1 :

|    |  |     |    |
|----|--|-----|----|
|    | -Acetato de vinilo                                       | 82  | g. |
|    | - Acido crotónico  | 8   | g  |
|    | - Polietilenglicol de PM 20.000                          | 10  | g  |
|    | - Ftalato de dialilo                                     | 0,2 | g  |
| 20 | - Peróxido de benzóilo                                   | 10  | g  |
|    | - Solución de Cellosize al 0,2% en agua                  | 200 | g  |
|    | - Cloruro de sodio                                       | 76  | g  |
|    | - Características del polímero obtenido :                |     |    |
|    | Índice de acidez : 57                                    |     |    |
| 25 | Viscosidad (solución al 5% en DMF a 35°C) : 3,34<br>cps. |     |    |

### EJEMPLO 10

Se polimeriza según el ejemplo 1 :

|   |   |       |
|---|---|-------|
|   | - Acetato de vinilo                     | 82 g  |
|   | - Acido crotonico                       | 8 g   |
| 5 | - Polietilenglicol de PM 20.000         | 10 g  |
|   | - Dialilmelamina                        | 0,2 g |
|   | - Azo-bis-isobutironitrilo              | 2,2 g |
|   | - Solución de Cellosize al 0,2% en agua | 200 g |
|   | - Cloruro de sodio                      | 76 g  |

10 Características del polímero obtenido :

Indice de acidez : 59

Viscosidad (solución al 5% en DMF a 35°C) : 2,77 cps.

### EJEMPLO 11

15 En un matraz de fondo redondo de 1 litro provisto de un agitador mecánico, un tubo para suministro de nitrógeno y un refrigerante, se introducen 10 g de estearato de vinilo, 10 g de ácido aliloxiacético, 0,02 g de tetraaliloxietano, 10 g de polietilenglicol  
20 de peso molecular 20.000 y 2 g de peróxido de benzoílo al 100% en solución en 70 g de acetato de vinilo.

La mezcla se calienta a reflujo y luego a 80°C durante 8 horas.

Se obtiene un polímero :

25 Indice de Acidez : 31,4

Viscosidad (2% de polímero neutralizado con amino-2-metil-2-propanol-1, en solución hidroalcohólica al 50% de etanol, a 34,6°C) : 3,5 cps.

5 EJEMPLO 12

Se polimeriza según el procedimiento descrito en el ejemplo 11 :

|    |                                 |       |
|----|---------------------------------|-------|
|    | - Acetato de vinilo             | 71 g  |
|    | - Estearato de alilo            | 15 g  |
| 10 | - Acido aliloxiacético          | 4 g   |
|    | - Polietilenglicol de PM 20.000 | 10 g  |
|    | - Tetraaliloxietano             | 0,2 g |
|    | - Peróxido de benzoílo          | 3 g   |

Características del polímero obtenido:

15 Índice de acidez : 25

Viscosidad (2% de polímero neutralizado con amino-2-metil-2-propanol-1, en solución hidroalcohólica al 50% de etanol, a 34,6°C) : 2,84 cps.

20 EJEMPLO 13

Se polimeriza según el ejemplo 11 :

|    |                                 |       |
|----|---------------------------------|-------|
|    | - Acetato de vinilo             | 65 g  |
|    | - Estearato de alilo            | 10 g  |
|    | - Acido aliloxiacético          | 5 g   |
| 25 | - Polietilenglicol de PM 20.000 | .20 g |

- Tetraalilsacarosa 0,2 g
- Peróxido de benzoílo 3 g

Características del polímero obtenido :

Indice de acidez : 23

- 5 Viscosidad (2% de polímero neutralizado con amino-2-metil-2-propanol-1, en solución hidroalcohólica al 50% de etanol, a 34,6°C): 3,18 cps.

EJEMPLO 14

- 10 Se polimeriza según el ejemplo 11 :

- Acetato de vinilo 70 g
- Acetato de alilo 10 g
- Acido crotonico 10 g
- Polietilenglicol de PM 20.000 10 g
- 15 - Tetraaliloxietano 0,2 g
- Peróxido de benzoílo 3 g

Características del polímero obtenido :

Indice de acidez : 91

Viscosidad (solución al 5% en DMF a 35°C) :  
3,73 cps.

- 20 Viscosidad (2% de polímero neutralizado con amino-2-metil-2-propanol-1, en solución hidroalcohólica al 50% de etanol, a 34,6°C) : 3,63 cps.

25

EJEMPLO 15

Se polimeriza según el ejemplo 11 :

|   |                                 |       |
|---|---------------------------------|-------|
|   | - Acetato de vinilo             | 70 g  |
|   | - Metacrilato de metilo         | 10 g  |
| 5 | - Acido crotónico               | 10 g  |
|   | - Polietilenglicol de PM 20.000 | 10 g  |
|   | - Tetraaliloxietano             | 0,2 g |
|   | - Peróxido de benzoílo          | 3 g   |

Características del polímero obtenido :

10

Indice de acidez : 57

Viscosidad (2% de polímero neutralizado con amino-2-metil-2-propanol-1, en solución hidroalcohólica al 50% de etanol, a 34,6°C) : 5,5 cps.

15

EJEMPLO 16

Se polimeriza según el ejemplo 11:

|    |                                 |       |
|----|---------------------------------|-------|
|    | - Acetato de vinilo             | 80 g  |
|    | - Acido vinilacético            | 10 g  |
|    | - Polietilenglicol de PM 20.000 | 10 g  |
| 20 | - Tetraaliloxietano             | 0,2 g |
|    | - Peróxido de benzoílo          | 3 g   |

Características del polímero obtenido :

Indice de acidez : 63

25

Viscosidad (2% de polímero neutralizado con amino-2-metil-2-propanol-1, en solución hidroalcohólica al 50% de etanol a 34,6°C) : 2,83 cps.

### EJEMPLO 17

Se polimeriza según el ejemplo 1 :

|   |   |     |   |
|---|---|-----|---|
|   | - Acetato de vinilo                     | 85  | g |
|   | - Acido crotónico                       | 5   | g |
| 5 | - Polietilenglicol de PM 20.000         | 10  | g |
|   | - Tetraaliloxietano                     | 0,2 | g |
|   | - Peróxido de benzoílo                  | 3   | g |
|   | - Solución de Cellosize al 0,2% en agua | 200 | g |
|   | - Cloruro de sodio                      | 76  | g |

10 Características del polímero obtenido :

Indice de acidez : 37

Viscosidad (solución al 5%, en DMF a 35°C)

: 2,63 cps.

### EJEMPLO 18

15 Se polimeriza según el ejemplo 11 :

|    |                                 |     |   |
|----|---------------------------------|-----|---|
|    | - Propionato de vinilo          | 80  | g |
|    | - Acido crotónico               | 10  | g |
|    | - Polietilenglicol de PM 20.000 | 10  | g |
|    | - Tetraaliloxietano             | 0,2 | g |
| 20 | - Peróxido de benzoílo          | 2   | g |

Características del polímero obtenido :

Indice de acidez : 84

Viscosidad (2% de polímero neutralizado con  
amino-2-metil-2-propanol-1, en  
solución hidroalcohólica al 50%  
de etanol, a 34,6°C) : 3,53 cps.

25

EJEMPLO 19

Se polimeriza según el ejemplo 11 :

|   |                                 |       |
|---|---------------------------------|-------|
|   | - Acetato de vinilo             | 45 g  |
|   | - Maleato de dietilo            | 35 g  |
| 5 | - Acido crotónico               | 10 g  |
|   | - Polietilenglicol de PM 20.000 | 10 g  |
|   | - Tetraaliloxietano             | 0,2 g |
|   | - Azo-bis-isobutironitrilo      | 1,5 g |

Características del polímero obtenido :

10 Índice de acidez : 67,3

Viscosidad (2% de polímero neutralizado con amino-2-metil-2-propanol-1, en solución hidroalcohólica al 50% de etanol, a 34,6°C) : 2,5 cps.

15 EJEMPLO 20

Se polimeriza según el ejemplo 11 :

|    |                                 |        |
|----|---------------------------------|--------|
|    | - Metacrilato de metilo         | 80 g   |
|    | - Acido acrílico                | 10 g   |
|    | - Polietilenglicol de PM 20.000 | 10 g   |
| 20 | - Dimetacrilato de etilenglicol | 0,02 g |
|    | - Azo-bis-isobutironitrilo      | 1,5 g  |

Características del polímero obtenido :

Índice de acidez : 68,6

25

18.8.73

Viscosidad (2% de polímero neutralizado con amino-2-metil-2-propanol-1, en solución hidroalcohólica al 50% de etanol, a 34,6°C) : 5,7 cps.

5 . EJEMPLO 21

Se polimeriza según el ejemplo 11 :

|    |                                 |       |
|----|---------------------------------|-------|
|    | - Hexeno-1                      | 30 g  |
|    | - N-vinilpirrolidona            | 60 g  |
|    | - Polietilenglicol de PM 20.000 | 10 g  |
| 10 | - Tetraaliloxietano             | 0,1 g |
|    | - Azo-bis-isobutironitrilo      | 1,5 g |

Características del polímero obtenido :

15 . Viscosidad (2% de polímero neutralizado con amino-2-metil-2-propanol-1, en solución hidroalcohólica al 50% de etanol, a 34,6°C) : 3 cps.

EJEMPLO 22

Se polimeriza según el ejemplo 11 :

|    |                                 |        |
|----|---------------------------------|--------|
|    | - Acetato de vinilo             | 70 g   |
| 20 | - Cetilviniléter                | 10 g   |
|    | - Acido aliloxiacético          | 10 g   |
|    | - Polietilenglicol de PM 20.000 | 10 g   |
|    | - Tetraaliloxietano             | 0,01 g |
|    | - Azo-bis-isobutironitrilo      | 1,75 g |

25 . Características del polímero obtenido :

Indice de acidez : 47

Viscosidad (2% de polímero neutralizado con amino-2-metil-2-propanol-1, en solución hidroalcohólica al 50% de etanol, a 34,6°C) : 2,99 cps.

5

EJEMPLO 23

Se polimeriza según el ejemplo 11 :

|    |                                 |        |
|----|---------------------------------|--------|
|    | - Acetato de vinilo             | 70 g   |
|    | - Estearilviniléter             | 10 g   |
| 10 | - Acido crotónico               | 10 g   |
|    | - Polietilenglicol de PM 20.000 | 10 g   |
|    | - Tetraaliloxietano             | 0,01 g |
|    | - Azo-bis-isobutironitrilo      | 1,75 g |

Características del polímero obtenido :

15

Indice de acidez : 65

Viscosidad (2% de polímero neutralizado con amino-2-metil-2-propanol-1, en solución hidroalcohólica al 50% de etanol, a 34,6°C) : 3,85 cps.

20

EJEMPLO 24

Se polimeriza según el ejemplo 11 :

|    |                                 |      |
|----|---------------------------------|------|
|    | - Acetato de vinilo             | 70 g |
|    | - Laurato de vinilo             | 10 g |
|    | - Acido crotónico               | 10 g |
| 25 | - Polietilenglicol de PM 20.000 | 10 g |

- Tetraaliloxietano 0,02 g
- Peróxido de benzoílo 2 g

Características del polímero obtenido :

Indice de acidez : 63

- 5 Viscosidad (2% de polímero neutralizado con amino-2-metil-2-propanol-1, en solución hidroalcohólica al 50% de etanol, a 34,6°C) : 3,7 cps.

EJEMPLO 25

- 10 Se polimeriza según el ejemplo 11 :

- Acetato de vinilo 70 g
- Laurato de alilo 5 g
- Acido crotónico 10 g
- Polietilenglicol de PM 20.000 15 g
- 15 - Tetraaloxietano 0,2 g
- Peróxido de benzoílo 3 g

Características del polímero obtenido :

Indice de acidez: 66

- 20 Viscosidad (2% de polímero neutralizado con amino-2-metil-2-propanol-1, en solución hidroalcohólica al 50% de etanol, a 34,6°C) : 3,1 cps.

EJEMPLOS DE COMPOSICION

EJEMPLO A

- 25 Se prepara según el invento una laca para el

cabello procediendo a la mezcla de los siguientes in  
gredientes :

- Polímero preparado según el ejemplo 4 ... 8 g
- Amino-2-metil-2-propanodiol-1,3 pH 7
- 5 - Alcohol etílico c.s.p. .... 100 g

25 gramos de esta solución son introducidos en una bomba aerosol con 45 g de propulsor gaseoso li  
cuado F<sub>11</sub> (Triclorofluorometano) y 30 g de F<sub>12</sub> (Dicol  
rodifluorometano).

10 Después de pulverizar esta laca sobre la ca  
bellera, el cabello está brillante y presenta un excel  
ente aspecto.

Esta laca se elimina perfectamente por cepil  
lado y no hay ninguna acumulación de resina sobre los  
15 cabellos aún después de varias aplicaciones.

En este ejemplo el polímero preparado según el ejemplo 4 puede ser ventajosamente sustituido por la misma cantidad de uno de los polímeros preparados según los ejemplos : 3, 6, 8, 12 y 18.

20 EJEMPLO B

Se prepara según el invento una laca para cabellos procediendo a la mezcla de los siguientes in  
gredientes :

- Polímero preparado según el ejemplo 7 ..... 6 g
- 25 - Amino-2-metil-2-propanol pH = 8
- Alcohol etílico c.s.p. .... 100 g

25 gramos de esta solución son introducidos en una bomba aerosol con 45 g de F<sub>11</sub> y 30 g de F<sub>12</sub>.

Se obtiene así una excelente laca que confiere a la cabellera un excelente aspecto.

5 En este ejemplo el polímero preparado según el ejemplo 7 puede ser ventajosamente sustituido por la misma cantidad de uno de los polímeros preparados según los ejemplos 5, 9, 10, 22 y 23.

#### EJEMPLO C

10 Se prepara según el invento una laca aerosol para cabellos procediendo a la mezcla de los siguientes ingredientes :

- Polímero preparado según el ejemplo 14 ..... 8 g
- Amino-2-metil-2-propanodiol-1,3 pH = 7
- 15 - Alcohol isopropílico c.s.p. ....100 g

25 gramos de esta solución son introducidos en una bomba aerosol con 45 g de F<sub>11</sub> y 30 g de F<sub>12</sub>.

Se obtiene así una excelente laca que deja el cabello brillante y no pejagoso. Se observa igualmente un excelente aspecto de la cabellera con el tiempo.

#### EJEMPLO D

Se prepara según el invento una laca aerosol procediendo a la mezcla de los siguientes ingredientes :

25

- Polímero preparado según el ejemplo 16 ..... 7 g
- Amino-2-metil-2-propanol-1 pH = 7,5
- Alcohol etílico c.s.p. .... 100 g

5        30 g de esta mezcla son entonces introducidos en una bomba aerosol con 40 g de F<sub>11</sub> y 30 g de F<sub>12</sub>.

10        En este ejemplo el polímero preparado según el ejemplo 16 puede ser ventajosamente sustituido por la misma cantidad del polímero preparado según el ejemplo 19 ó el ejemplo 2.

EJEMPLO E

Se prepara según el invento una loción de marcado procediendo a la mezcla de los siguientes ingredientes :

- 15        - Polímero preparado según el ejemplo 19 ..... 2 g
- Amino-2-metil-2-propanol-1 pH = 7
- Alcohol etílico .....45 g
- Agua c.s.p. ....100 g

20        Esta loción aplicada a los cabellos da lugar a una película no pegajosa que no forma polvo y que confiere a la cabellera un excelente aspecto.

25        En este ejemplo se puede sustituir ventajosamente el polímero preparado según el ejemplo 19 por la misma cantidad de uno de los polímeros preparados según los ejemplos 22 y 23.

EJEMPLO F

Se prepara según el invento una loción de marcado procediendo a la mezcla de los siguientes ingredientes :

- 5        - Polímero preparado según el ejemplo 12 .... 1,5 g
- Amino-2-metil-2-propanodiol-1,3 pH = 7
- Alcohol isopropílico ..... 30 g
- Agua c.s.p. ....100 g

10        En este ejemplo el polímero preparado según el ejemplo 12 puede ser sustituido ventajosamente por la misma cantidad de uno de los polímeros preparados según los ejemplos 4, 5, 14, 21 y 25.

EJEMPLO G

15        Se prepara según el invento una loción de marcado procediendo a la mezcla de los siguientes ingredientes :

- Polímero preparado según el ejemplo 24 ..... 3,5 g
- Amino-2-metil-2-propanol pH = 7,2
- Alcohol etílico ..... 40 g
- 20        - Agua c.s.p. ....100 g

         Esta loción aplicada de forma convencional confiere a los cabellos un excelente aspecto con el tiempo.

EJEMPLO H

25        Se prepara según el invento una loción de

marcado procediendo a la mezcla de los siguientes ingredientes :

- Polímero preparado según el ejemplo 3 ..... 2 g
- Perfume ..... 0,1 g
- 5 - Alcohol etílico ..... 45 g
- Agua c.s.p. .... 100 g

Se obtiene así una excelente loción de marcado que permite conferir a los cabellos muy buen aspecto.

10 En este ejemplo el copolímero preparado según el ejemplo 3 puede ser sustituido ventajosamente por la misma cantidad del polímero preparado según el ejemplo 21.

#### EJEMPLO I

15 Se prepara según el invento una loción de marcado procediendo a la mezcla de los siguientes ingredientes :

- Polímero preparado según el ejemplo 2 ..... 1,5 g
- Amino-2-metil-2-propanodiol-1,3 pH = 7
- 20 - Alcohol isopropílico ..... 35 g
- Perfume ..... 0,1 g
- Agua c.s.p. .... 100 g

25 Esta loción aplicada de forma convencional da, después de secar los cabellos en rulos de 15 a 30 mm, una excelente ondulación que presenta un buen as-

pecto con el tiempo.

En este ejemplo el polímero preparado según el ejemplo 2 puede ser sustituido ventajosamente por la misma cantidad de un polímero preparado según uno de los ejemplos 5, 11, 13 a 15 y 20.

EJEMPLO J

Se prepara según el invento una loción de marcado procediendo a la mezcla de los siguientes ingredientes :

- 10 - Polímero preparado según el ejemplo 6 ..... 2,2 g
- Amino-2-metil-2-propanol pH = 7,3
- Alcohol etílico ..... 60 g
- Perfume ..... 0,2 g
- Agua c.s.p. ....100 g

15 Esta loción da un excelente marcado en los cabellos que quedan brillantes, sueltos y vigorosos.

Se nota igualmente un excelente aspecto de los mechones aún en una atmósfera de gran humedad.

En este ejemplo el polímero preparado según el ejemplo 6 puede ser sustituido ventajosamente por la misma cantidad de un polímero preparado según los ejemplos 7 a 10, 12 y 16 a 19.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Luxemburgo, el 20 de Junio de 1.972, bajo el número 65552, se acoge a los beneficios del artículo

51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

5

10 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Procedimiento de preparación de copolímeros injertados y reticulados, caracterizado porque se copolimerizan bien en masa, o bien en suspensión en un disolvente: a) al menos un monómero no iónico tomado del grupo  
20 constituido por acetato de vinilo, estearato de vinilo, laurato de vinilo, propionato de vinilo, estearato de alilo, laurato de alilo, maleato de dietilo, acetato de alilo, metacrilato de metilo, cetilviniléter, estearilviniléter y hexeno-1; b) al menos un monómero iónico tomado del  
25 grupo constituido por ácido crotónico, ácido aliloxiacético, ácido vinilacético, ácido maleico, ácido acrílico y ácido metacrílico ó N-vinilpirrolidona; c) polietilenglicol; y d) un agente de reticulación tomado del grupo cong

tituido por: dimetacrilato de etilenglicol, ftalatos de dialilo, divinilbencenos, tetraaliloxietano y polialil-sacarosas que tienen de 2 a 5 grupos alilo por mol de sa-carosa.

5                   2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se copolimerizan: a) de 5 a 85% de al menos un monómero no iónico; b) de 3 a 80% de al menos un monómero iónico; c) de 2 a 50% y preferiblemente de 5 a 30% de polietilenglicol; y d) de 0,01 a 8% de un agente de reticulación, estando expresado el porcentaje del agente de reticulación con relación al peso total de a) + b) + c).

10

3ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el polietilenglicol tiene un peso molecular comprendido entre 300 y 30.000.

15

4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el peso molecular de los copolímeros obtenidos está comprendido entre 10.000 y 1.000.000 y preferiblemente entre 15.000 y 5000.000.

20

5ª.- Procedimiento de preparación de copolímeros injertados y reticulados.

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

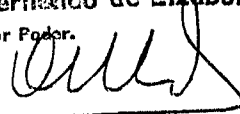
25

Esta Memoria consta de treinta y siete hojas es  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 3 NOV. 1975

P.A.

Fernando de Elzaburu  
Por Poder.



30-10-75  
jul

- 37 -