



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 266 759**

(51) Int. Cl.:

A61K 8/34 (2006.01)

A61K 8/46 (2006.01)

A61K 8/86 (2006.01)

A61K 8/87 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03292933 .3**

(86) Fecha de presentación : **26.11.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1454616**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2004**

(54)

Título: **Composición de tintura por oxidación de fibras queratínicas.**

(30)

Prioridad: **06.12.2002 FR 02 15474**

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

(73)

Titular/es: **L'ORÉAL**
14, rue Royale
75008 Paris, FR

(72)

Inventor/es: **Nicolas-Morgantini, Luc;**
Simonet, Frédéric;
Rondeau, Christine y
Cottard, Francois

(74)

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de tintura por oxidación de fibras queratínicas.

5 La presente invención se refiere a una composición de tintura por oxidación de las fibras de queratina, en particular, de fibras de queratina humanas y, más particularmente, de cabellos, que comprende al menos un colorante por oxidación, al menos un alcohol graso, al menos un polímero de asociación, y al menos un sulfato de alquilo C₁₄-C₃₀.

10 Se conoce la tinción de fibras de queratina y, en particular, de los cabellos humanos, mediante composiciones que contienen precursores de colorantes por oxidación, llamadas en general "bases de oxidación", en particular orto- o para-fenilen-diaminas, orto- o para-aminofenoles, y bases heterocíclicas.

15 Los precursores de colorantes por oxidación son compuestos inicialmente poco o nada coloreados, que desarrollan su poder de tinción en el interior del cabello, en presencia de agentes oxidantes, que llevan a la formación de compuestos coloreados. La formación de estos compuestos coloreados es consecuencia de una condensación oxidativa de las "bases de oxidación" sobre ellas mismas, o de una condensación oxidativa de las "bases de oxidación" sobre compuestos modificadores de la coloración, o "acopladores", que se encuentran generalmente presentes en las composiciones de tinción utilizadas en tinturas por oxidación y están representados, más particularmente, por meta-fenilen-diaminas, meta-aminofenoles, y ciertos compuestos heterocíclicos.

20 La variedad de las moléculas que intervienen, constituidas, por una parte, por las "bases de oxidación" y, por otra parte, por los "acopladores", permite la obtención de una gama muy rica de coloraciones.

25 Las composiciones que contienen colorantes por oxidación y que se mezclan, antes de su empleo, con un oxidante, se presentan a menudo en forma de cremas de base acuosa que comprenden, clásicamente, alcoholes grasos y, en ocasiones, jabones. Por lo general, estas cremas presentan un contenido importante en alcoholes grasos y ácido poliacrílico reticulado, con el fin de asegurar la consistencia y estabilidad del medio. (Véase, por ejemplo, el documento WO 02/38115).

30 Sin embargo, la solicitante ha constatado que este contenido elevado en alcoholes grasos implica una evolución de la viscosidad de la composición de tinción en el tiempo, que se traduce en una degradación de la facilidad de mezclado con el oxidante, y una degradación de las cualidades de uso tal como, por ejemplo, la eliminación con el aclarado.

35 Ahora bien, de acuerdo con importantes investigaciones llevadas a cabo sobre este asunto, la solicitante acaba de descubrir que las composiciones de tinción por oxidación que comprenden un colorante por oxidación, un alcohol graso, un polímero de asociación y un sulfato de alquilo (C₁₄-C₃₀), presentan una consistencia satisfactoria y una viscosidad estable en el tiempo, sin que sea necesario incrementar la concentración de alcoholes grasos, o utilizar otros agentes espesantes del tipo de ácido poliacrílico reticulado.

40 Este descubrimiento constituye la base de la presente invención.

La presente invención tiene, por consiguiente, como objeto una composición para la tinción por oxidación de fibras de queratina, en particular de fibras de queratina humana, tales como el cabello, que se distingue porque comprende, en un medio apropiado para la tinción,

- 45 a) al menos un colorante por oxidación,
- b) al menos un alcohol graso,
- 50 c) al menos un polímero de asociación seleccionado entre polímeros de asociación aniónicos, catiónicos y anfóteros,
- d) al menos un sulfato de alquilo (C₁₄-C₃₀).

55 Un objeto adicional de la invención se refiere a una composición lista para usar, para la tinción de fibras de queratina, que comprende al menos un colorante por oxidación, al menos un alcohol graso, al menos un polímero de asociación, al menos un sulfato de alquilo (C₁₄-C₃₀), y un agente oxidante.

60 Por "composición lista para usar" se entiende, en el sentido de la invención, la composición destinada a ser aplicada tal cual sobre las fibras de queratina, es decir, que se puede almacenar tal cual antes de su utilización, o ser el resultado de la mezcla extemporánea de dos o múltiples composiciones.

La invención se refiere, igualmente, a un procedimiento de tintura por oxidación de fibras de queratina y, en particular, de fibras de queratina humanas tales como el cabello, consistente en aplicar sobre las fibras una composición (A) que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante por oxidación, al menos un alcohol graso, al menos un polímero de asociación, y al menos un sulfato de alquilo (C₁₄-C₃₀), en donde el color se revela a pH alcalino, neutro o ácido, con ayuda de una composición (B) que contiene al menos un agente oxidante, que se mezcla

ES 2 266 759 T3

en el mismo momento de empleo de la composición (A), o que se aplica secuencialmente sobre las fibras, antes o después que la composición (A), con o sin aclarado intermedio.

La invención tiene también por objeto dispositivos de tinción de múltiples compartimientos, o "kits" de múltiples compartimientos para la tinción por oxidación de fibras de queratina, en particular de fibras de queratina humanas tales como el cabello. un dispositivo según la invención puede comportar un primer compartimiento que contiene al menos un colorante por oxidación, al menos un alcohol graso, eventualmente oxialquileno o glicerolado, al menos un polímero de asociación, y al menos un sulfato de alquilo (C₁₄-C₃₀), y un segundo compartimiento que contiene un agente oxidante.

Otras características, aspectos, objetos y ventajas adicionales de la invención se pondrán de manifiesto más claramente tras la lectura de la descripción y los ejemplos siguientes.

El sulfato de alquilo (C₁₄-C₃₀) se selecciona, preferentemente, entre

- cetostearil-sulfato sódico y, en especial, el comercializado bajo la marca comercial LANETTE E, por la compañía COGNIS;
- miristil-sulfato sódico y, en especial, el comercializado bajo la marca comercial NIKKOL SMS-F, por la compañía NIKKO.

El sulfato de alquilo (C₁₄-C₃₀) está presente en la composición en relaciones en peso comprendidas, preferentemente, entre 0,1 y 10% y, más preferentemente, entre 0,5 y 5% del peso total de la composición.

Los polímeros de asociación son polímeros cuyas moléculas son capaces, en el medio de formulación, de asociarse entre ellas o con moléculas de otros compuestos.

Un caso particular de polímeros de asociación son los polímeros anfífilos, es decir, polímeros que comprenden una o múltiples partes hidrófilas, que los hacen solubles en agua, y una o múltiples zonas hidrófobas (que comprenden al menos una cadena grasa) mediante las cuales los polímeros interactúan y se agrupan entre ellas o con otras moléculas.

Los polímeros de asociación según la invención se pueden seleccionar entre polímeros de asociación aniónicos, catiónicos o anfóteros.

Los polímeros de asociación según la invención se pueden seleccionar entre polímeros de asociación que comprenden al menos una cadena grasa. La cadena grasa comprende, preferentemente, 8 a 30 átomos de carbono y, todavía más preferentemente, de 10 a 30 átomos de carbono.

Entre los polímeros de asociación que comprenden al menos una cadena grasa, y de tipo aniónico, se pueden citar:

- (I) los que comprenden al menos un resto hidrófilo y, al menos, un resto éter alílico de cadena grasa, más particularmente aquellos en los que el resto hidrófilo está formado por un monómero aniónico etilénicamente insaturado, más particularmente todavía por un ácido carboxílico vinílico y, muy en especial, por un ácido acrílico o un ácido metacrílico, o mezclas de ambos, y en donde el resto éter alílico de cadena grasa corresponde al monómero de la fórmula (I) siguiente:



en la cual R' significa H o CH₃, B significa el radical etilenoxi, n es cero o significa un número entero comprendido entre 1 y 100, R significa un radical hidrocarbonado, seleccionado entre los radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilo, que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, preferentemente 10 a 24 y, todavía más preferentemente, de 12 a 18 átomos de carbono. Un resto de la fórmula (I) más especialmente preferido es un resto en el cual R' significa H, n es igual a 10, y R significa un radical estearilo (C₁₈).

Polímeros anfífilos aniónicos de este tipo se describen y preparan, según un procedimiento de polimerización en emulsión, en la patente EP-0 216 479.

Entre estos polímeros de asociación aniónicos de cadena grasa, se prefiere particularmente, según la invención, los polímeros formados a partir de 20 a 60% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, 5 a 60% en peso de (met)acrilatos de alquilos inferiores, 2 a 50% en peso de éter alílico de cadena grasa de la fórmula (I), y 0 a 1% en peso de un agente reticulante que es un monómero etilénicamente insaturado y copolimerizable bien conocido, tal como el ftalato dialílico, (met)acrilato alílico, divinil-benceno, dimetacrilato de (poli)etilenglicol, y metilen-bis-acrilamida.

Entre estos últimos, se prefieren muy particularmente los terpolímeros reticulados de ácido metacrílico, de acrilato etílico, de polietilenglicol (10 OE) éter de alcohol estearílico (Steareth 10), especialmente los que comercializa la Compañía ALLIED COLLOIDS bajo las marcas SALCARE SC 80 y SALCARE SC 90, que son emulsiones acuosas al 30% de un terpolímero reticulado de ácido metacrílico, de acrilato etílico y de éter alílico de steareth-10 (40/50/10).

ES 2 266 759 T3

- (II) los que comprenden al menos un resto hidrófilo de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico, y al menos un resto hidrófobo de tipo éster de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado.

Preferentemente, estos polímeros se seleccionan entre aquéllos cuyo resto hidrófilo de tipo ácido carboxílico olefínicamente insaturado corresponde al monómero de fórmula (II) siguiente:



en la cual R₁ significa H o CH₃ o C₂H₅, es decir, los restos ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido etacrílico, y en donde el resto hidrófobo éster alquílico (C₁-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado corresponde al monómero de fórmula (III) siguiente:



en la cual R₂ significa H o CH₃ o C₂H₅ (es decir, los restos acrilato, metacrilato o etacrilato) y, preferentemente, H (restos acrilato) o CH₃ (restos metacrilato), y R₃ significa un radical alquilo (C₁₀-C₃₀) y, preferentemente, (C₁₂-C₂₂).

Los ésteres de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílicos insaturados según la invención comprenden, por ejemplo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de dodecilo, y los correspondientes metacrilatos, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de decilo, metacrilato de isodecilo, y metacrilato de dodecilo.

Polímeros aniónicos de este tipo se describen y preparan, por ejemplo, según las patentes US-3.915.921 y 4.509.949.

Entre este tipo de polímeros de asociación de cadena grasa, se utilizarán, de manera más particular, polímeros formados a partir de una mezcla de monómeros que comprenden:

- (i) básicamente, un ácido acrílico,
- (ii) un éster de fórmula (III), descrito anteriormente, y en la cual R₂ significa H o CH₃, y R₃ significa un radical alquilo con 12 a 22 átomos de carbono,
- (iii) y un agente reticulante, que es un monómero polietilénicamente insaturado copolimerizable bien conocido tal como ftalato de dialilo, (met)acrilato de alilo, divinil-benceno, dimetacrilato de (poli)etilenglicol, y metilen-bis-acrilamida.

Entre este tipo de polímeros de asociación aniónicos de cadena grasa, se utilizarán, más particularmente, aquéllos formados por 95 a 60% en peso de ácido acrílico (resto hidrófilo), 4 a 40% en peso de acrilato alquílico (C₁₀-C₃₀) (resto hidrófobo), y 0 a 6% en peso de monómero polimerizable reticulante, o aquéllos formados por 98 a 96% en peso de ácido acrílico (resto hidrófilo), 1 a 4% en peso de acrilato alquílico (C₁₀-C₃₀) (resto hidrófobo), y 0,1 a 0,6% en peso de monómero polimerizable reticulante, tal como los descritos anteriormente.

Entre los polímeros mencionados más arriba, se prefieren muy especialmente, según la presente invención, los productos comercializados por la compañía GOODRICH bajo las marcas comerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382 y, de forma todavía más preferida, PEMULEN TR1, así como el producto comercializado por la compañía S.E.P.I.C. bajo la marca COATEX SX.

- (III) terpolímeros de anhídrido maleico/ α -olefina (C₃₀-C₃₈)/maleato alquílico, tales como el producto (copolímero de anhídrido maleico/ α -olefina (C₃₀-C₃₈)/maleato de isopropilo), comercializado bajo la marca PERFORMA V 1608 por la compañía NEWPHASE TECHNOLOGIES.

- (IV) terpolímeros acrílicos que comprenden:

- (a) aproximadamente 20% a 70% en peso de un ácido carboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado,
- (b) aproximadamente 20 a 80% en peso de un monómero α,β -monoetilénicamente insaturado, no tensioactivo, diferente de (a),
- (c) aproximadamente 0,5 a 60% en peso de un mono-uretano no iónico que es el producto de reacción de un tensioactivo monohídrico con un monoisocianato monoetilénicamente insaturado.

ES 2 266 759 T3

tales como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0173109 y, más particularmente, el que se describe en el ejemplo 3, a saber, un terpolímero ácido metacrílico/acrilato de metilo/dimetil meta-isopropenil bencil isocianato de alcohol behenílico etoxilado (400 E), en dispersión acuosa al 25%.

- 5 - (V) copolímeros que comprenden entre sus monómeros un ácido carboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado, y un éster de ácido carboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado, y de un alcohol graso oxialquenilado.

Preferentemente, estos compuestos comprenden también como monómero un éster de ácido carboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado y de alcohol (C_1 - C_4).

- 10 Como ejemplo de este tipo de compuestos se puede citar ACULYN 22, comercializado por la compañía ROHM y HAAS, que es un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo/metacrilato de estearilo oxialquenilado.

Los polímeros de asociación de cadena grasa de tipo no iónico se seleccionan, preferentemente, entre:

- 15 - (1) celulosas modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa;

Por ejemplo, se pueden citar:

- 20 - hidroxietilcelulosas modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa tales como grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, o sus mezclas, y en los cuales los grupos alquilo son, preferentemente, (C_8 - C_{22}), tal como el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alquilos (C_{16})), comercializado por la compañía AQUALON, o el producto BERMOCOLL EHM 100, comercializado por la compañía BEROL NOBEL,

- 25 - las modificadas por grupos polialquilenglicol éter de alquilfenol, tales como el producto AMERCELL POLYMER HM-1500 (polietilenglicol (15) éter de nonil fenol), comercializado por la compañía AMERCHOL.

- 30 - (2) hidroxipropil-guares modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa tales como el producto ESAFLOR HM 22 (cadena de alquilo (C_{22})), comercializado por la compañía LAMBERTI, los productos RE210-18 (cadena de alquilo (C_{14})) y RE205-1 (cadena de alquilo (C_{20})), comercializados por la compañía RHODIA.

- (3) copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena grasa;

Por ejemplo, se pueden citar:

- 35 - los productos ANTARON V216 o GANEX V216 (copolímero de vinilpirrolidona/hexadeceno), comercializados por la compañía I.S.P.

- 40 - los productos ANTARON V220 o GANEX V220 (copolímero de vinilpirrolidona/eicoseno), comercializados por la compañía I.S.P.

- (4) copolímeros de metacrilatos o acrilatos de alquilo (C_1 - C_6) y de monómeros anfífilos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como, por ejemplo, el copolímero de acrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietilenado, comercializado por la compañía GOLDSCHMIDT bajo la marca ANTIL 208.

- 45 - (5) copolímeros de metacrilatos o acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos, que comprenden al menos una cadena grasa tales como, por ejemplo, el copolímero metacrilato de polietilenglicol/metacrilato de laurilo.

- 50 - (6) poliéter de poliuretano que comprenden en su cadena, simultáneamente, secuencias hidrófilas de naturaleza muy a menudo polioxietilenada, y secuencias hidrófobas que pueden ser enlaces alifáticos solos y/o enlaces cicloalifáticos y/o aromáticos.

- (7) polímeros de esqueleto éter de aminoplasto que poseen al menos una cadena grasa, tales como los compuestos PURE THIX disponibles de la compañía SUD-CHEMIE.

- 55 Preferentemente, los poliéteres de poliuretanos comprenden al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas, que tienen de 8 a 30 átomos de carbono, separados por una secuencia hidrófila, en donde las cadenas hidrocarbonadas pueden ser cadenas colgantes o cadenas en el extremo de la secuencia hidrófila. En particular, es posible prever una o múltiples cadenas colgantes. Adicionalmente, el polímero que comprender una cadena hidrocarbonada en uno o en los dos extremos de una secuencia hidrófila.

- 60 Los poliéteres de poliuretanos pueden constar de múltiples secuencias, en especial en forma de bloque triple. Las secuencias hidrófobas pueden estar situadas a cada extremo de la cadena (por ejemplo, copolímero tribloque de secuencia central hidrófila), o distribuidas simultáneamente en los extremos y en la cadena (por ejemplo, copolímero multi-secuencia). Estos mismos polímeros pueden ser, igualmente, de injerto o en estrella.

ES 2 266 759 T3

Los poliéteres de poliuretanos no iónicos de cadena grasa pueden ser copolímeros tribloque, cuya secuencia hidrófila es una cadena polioxietilenada que comprende 50 a 1000 grupos oxietilenados. Los poliéteres de poliuretanos no iónicos comprenden un enlace uretanado entre las secuencias hidrófilas, de donde procede el nombre.

5 Por extensión, entre los polímeros de poliuretanos no iónicos de cadena grasa figuran también aquéllos cuyas secuencias hidrófilas están unidas a secuencias lipófilas por otros enlaces químicos.

Como ejemplos de poliéteres de poliuretanos no iónicos de cadena grasa se pueden utilizar, asimismo, RHÉOLATE
10 205 de función urea, comercializado por la compañía RHEOX, o también los productos RHÉOLATE 208, 204 ó 212, así como ACRY SOL RM 184, ACULYN 44 y ACULYN 46, de la compañía ROHM y HAAS [ACULYN 46 es un policondensado de polietilenglicol con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de bis (4-ciclohexil-isocianato) de metileno (SMDI), en 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y agua (81%); ACULYN 44 es un policondensado de polietilenglicol con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, alcohol decílico y
15 de bis(4-ciclohexil-isocianato) de metileno (SMDI), en 35% en peso, dentro de una mezcla de propilenglicol (39%) y agua (26%)].

Del mismo modo, se puede citar el producto ELFACOS T210, de cadena alquilo (C_{12-14}), y el producto ELFACOS T212, de cadena alquilo (C_{18}) de la compañía AKZO.

20 También se puede utilizar el producto DW 1206B de la compañía ROHM y HAAS, con cadena de alquilo (C_{20}) y enlace uretanado, utilizado al 20% en materia seca en agua.

Igualmente, se pueden utilizar las soluciones o dispersiones de estos polímeros, en especial en agua o en medio
25 hidro-alcohólico. Como ejemplos de tales polímeros se pueden citar RHÉOLATE 255, RHÉOLATE 255, RHÉOLATE 278 y RHÉOLATE 244, comercializados por la compañía RHEOX. Asimismo, se puede utilizar el producto DW 1206F y DW1206J, de la compañía ROHM y HAAS. Los poliéteres de poliuretanos que se pueden utilizar según la invención son, en especial, los que se describen en el artículo de G. Fonnum, J. Bakke y Fk. Hansen - *Colloid Polym. Sci.* 271, 380-389 (1993).

30 Los polímeros de asociación de cadena grasa de tipo catiónico, utilizados en la presente invención, se seleccionan preferentemente entre los derivados de celulosa cuaternizada, poliacrílatos con grupos laterales aminados no cíclicos, poliuretanos catiónicos, polivinil-lactamas catiónicas y el terpolímero acrílico cuya constitución se indica a continuación.

35 Los derivados de celulosa cuaternizada son, en particular:

- celulosas cuaternizadas modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo que comprenden al menos 8 átomos de carbono, o sus mezclas,

40 - hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, que comprenden al menos 8 átomos de carbono, o sus mezclas.

Los radicales alquilo portados por las celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas anteriores comprenden, preferentemente, 8 a 30 átomos de carbono. Los radicales arilo significan, preferentemente, grupos fenilo, bencilo, naftilo o antrilo.

Como ejemplos de alquil-hidroxietilcelulosas cuaternizadas con cadenas grasas (C_8-C_{30}) se pueden mencionar las hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por un grupo alquilo (C_{12}) o (C_{18}) tales como los productos QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alquilo (C_{12})), y QUATRISOFT LM-X 529-8 (alquilo (C_{18})), comercializados por la compañía AMERCHOL, y los productos CRODACEL QM, CRODACEL QL (alquilo (C_{12})), y CRODACEL QA (alquilo (C_{18})), comercializados por la compañía CRODA.

55 Los poliacrílatos de grupos laterales aminados, cuaternizados o no, poseen, por ejemplo, grupos hidrófobos de tipo steareth 20 (alcohol estearílico polioxietilenado (20)).

Como ejemplos de poliacrílatos con cadenas laterales aminadas, se pueden citar los polímeros 8781-121B o 9492-103, propuestos por la compañía NATIONAL STARCH.

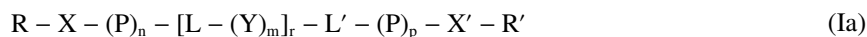
60 Los poliuretanos de asociación catiónicos, según la presente invención, se seleccionan de manera más particular entre los poliuretanos anfífilos de asociación catiónicos, hidrosolubles o hidrodispersables.

La expresión "hidrosoluble" o "soluble en agua" referidas a los poliuretanos de asociación de la presente invención indica que estos polímeros tienen una solubilidad en agua, a temperatura ambiente, al menos igual a 1% en peso, es decir que precisamente a esta concentración no se puede detectar ningún precipitado a simple vista, y que la solución es perfectamente transparente y homogénea.

ES 2 266 759 T3

Por poliuretanos “hidrodispersables” o “dispersables en agua” se entienden polímeros que, cuando se les suspende en agua, forman espontáneamente glóbulos de tamaño medio, medido por difusión de la luz en un aparato de tipo Coulter, comprendido entre 5 nm y 600 nm y, especialmente, entre 5 nm y 500 nm.

- 5 La solicitante ha descrito la familia de los poliuretanos anfífilos catiónicos según la invención en la solicitud de patente francesa N° 0009609; se la puede representar por la fórmula general (Ia) siguiente:



10

en la cual:

R y R', idénticos o diferentes, significan un grupo hidrófobo o un átomo de hidrógeno;

15

X y X', idénticos o diferentes, significan un grupo que comprende una función amina, portadora o no de un grupo hidrófobo, o también el grupo L';

L, L' y L'', idénticos o diferentes, significan un grupo derivado de un diisocianato;

20

P y P', idénticos o diferentes, significan un grupo que comprende una función amina, portadora o no de un grupo hidrófobo;

Y significa un grupo hidrófilo;

25

r es un número entero comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 1 y 50 y, en particular, entre 1 y 25;

n, m y p representan, independientemente entre sí, entre 0 y 1000;

la molécula contiene al menos una función amina protonada o cuaternizada, y al menos un grupo hidrófobo.

30

En una forma de realización preferida de los poliuretanos de la presente invención, los únicos grupos hidrófobos son los grupos R y R' en los extremos de la cadena.

35

Una familia preferida de poliuretanos anfífilos catiónicos es la que corresponde a la fórmula (Ia) anteriormente descrita, en la cual:

R y R' significan, independientemente, un grupo hidrófobo,

40

X, X' significan, cada uno, un grupo L'',

n y p tienen un valor entre 1 y 1000, y

L, L', L'', P, P', Y y m tienen los significados anteriormente indicados.

45

Otra familia de poliuretanos anfífilos catiónicos preferida es la que corresponde a la fórmula (Ia) anterior, en la cual:

R y R' significan, independientemente, un grupo hidrófobo, X, X' significan, cada uno, un grupo L'', n y p tienen valor 0, y L, L', L'', Y y m tienen los significados anteriormente indicados.

50

El hecho de que n y p tengan valor 0 significa que estos polímeros no comprenden restos derivados de un monómero con función amina, incorporado en el polímero durante la policondensación. Las funciones amina protonadas de estos poliuretanos son resultado de la hidrólisis de las funciones isocianato, en exceso, en el extremo de la cadena, seguida por la alquilación de funciones amina primarias formadas por agentes de alquilación con un grupo hidrófobo, es decir, compuestos de tipo RQ o R'Q, en donde R y R' son como se han definido anteriormente, y Q significa un grupo de salida tal como un halogenuro, un sulfato, etc.

55

Todavía otra familia preferida de poliuretanos anfífilos catiónicos es la correspondiente a la fórmula (Ia) anterior, en la cual:

60

R y R' significan, independientemente entre sí, un grupo hidrófobo,

X y X' significan, independientemente entre sí, un grupo que comprende una amina cuaternaria,

65

n y p tienen valor 0, y

L, L', Y y m tienen los significados indicados anteriormente.

ES 2 266 759 T3

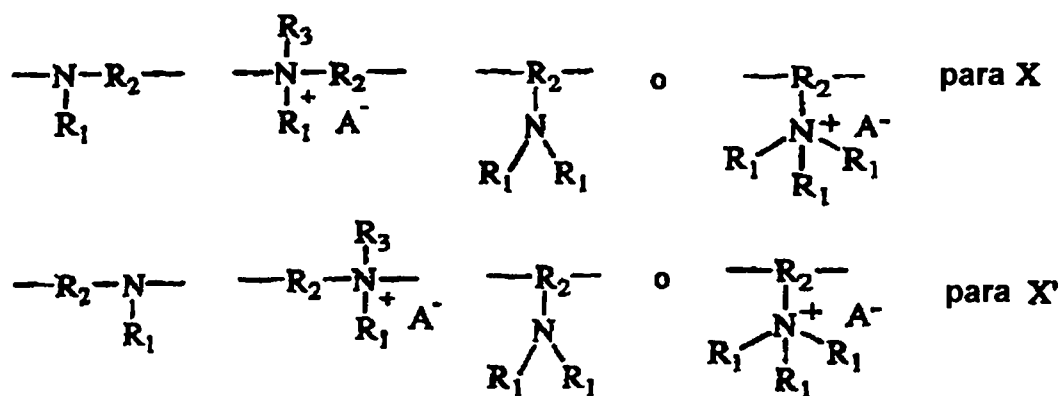
La masa molecular media en número de poliuretanos de asociación catiónicos está comprendida, preferentemente, entre 400 y 500.000, en particular entre 1.000 y 400.000 y, de manera ideal, entre 1.000 y 300.000.

Por grupo hidrófobo se entiende un radical o polímero de cadena hidrocarbonada, saturado o no, lineal o ramificado, que puede contener uno o múltiples heteroátomos tales como P, O, N, S, o un radical de cadena perfluorada o siliconada. Cuando representa un radical hidrocarbonado, el grupo hidrófobo comprende al menos 10 átomos de carbono, preferentemente 10 a 30 átomos de carbono, en particular 12 a 30 átomos de carbono y, más preferentemente, 18 a 30 átomos de carbono.

Preferentemente, el grupo hidrocarbonado procede de un compuesto monofuncional.

A modo de ejemplo, el grupo hidrófobo puede ser resultado de un alcohol graso tal como alcohol estearílico, alcohol dodecílico, alcohol decílico. Asimismo, puede representar un polímero hidrocarbonado tal como, por ejemplo, polibutadieno.

Cuando X y/o X' representan un grupo que comprende una amina terciaria o cuaternaria, X y/o X' pueden representar una de las fórmulas siguientes:



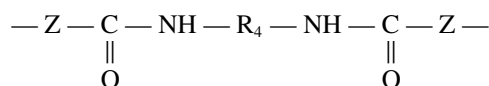
en las cuales:

R₂ representa un radical alquileo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, que comprende o no un ciclo saturado o insaturado, o un radical arileno, uno o múltiples átomos de carbono que pueden estar sustituidos con un heteroátomo seleccionado entre N, S, O, P;

R₁ y R₃, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo o alquenilo C₁-C₃₀, lineal o ramificado, un radical arilo, en donde al menos uno de los átomos de carbono puede estar sustituido con un heteroátomo seleccionado entre N, S, O, P;

A⁻ es un contraión fisiológicamente aceptable.

Los grupos L, L' y L'' representan un grupo de la fórmula:

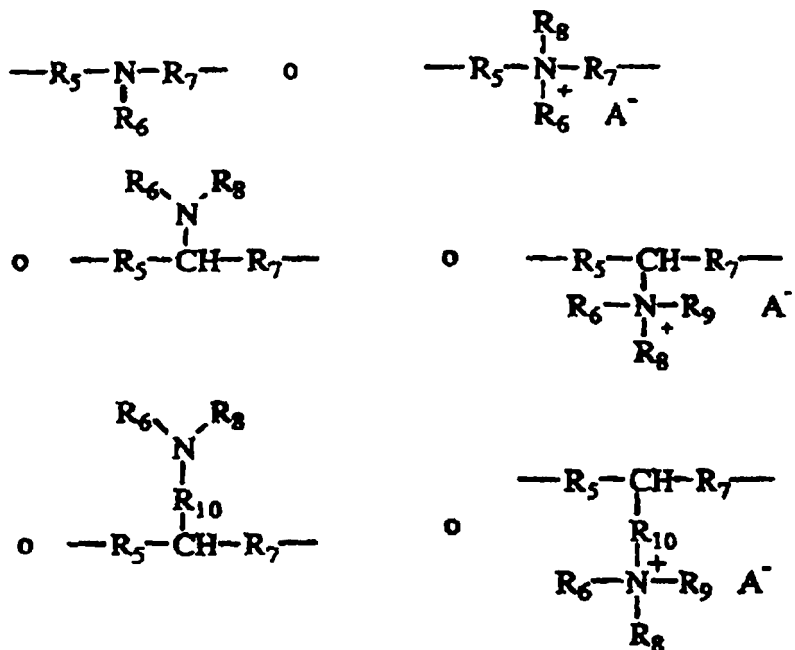


en la cual:

Z significa -O-, -S- o -NH-; y

R₄ significa un radical alquileo con 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, que comprende o no un ciclo saturado o insaturado, un radical arileno, en donde uno o múltiples de los átomos de carbono pueden estar sustituidos con un heteroátomo seleccionado entre N, S, O y P.

Los grupos P y P', que comprenden una función amina, pueden significar al menos una de las fórmulas siguientes:



en las cuales:

R₅ y R₇ tienen los mismos significados que R₂ definido anteriormente;

R₆, R₈ y R₉ tienen los mismos significados que R₁ y R₃ definidos anteriormente;

R₁₀ significa un grupo alquileo, lineal o ramificado, eventualmente insaturado y que puede contener uno o múltiples heteroátomos seleccionados entre N, O, S y P;

y A⁻ es un contraión fisiológicamente aceptable.

En lo que respecta al significado de Y, se entiende por grupo hidrófilo un grupo hidrosoluble polímero o no.

A modo de ejemplo, se puede citar, cuando no se trata de polímeros, etilenglicol, dietilenglicol y propilenglicol.

Cuando, de acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, se trata de un polímero hidrófilo, se pueden citar a modo de ejemplo los poliéteres, poliésteres sulfonados, poliamidas sulfonadas, o una mezcla de estos polímeros. Preferentemente, el compuesto hidrófilo es un poliéter y, en especial, un poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).

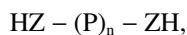
Los poliuretanos de asociación catiónicos de la fórmula (Ia) según la invención se forman a partir de diisocianatos y de diferentes compuestos que tienen funciones de hidrógeno lábil. Las funciones de hidrógeno lábil pueden ser funciones alcohol, amina primaria o secundaria, o tiol que dan, tras la reacción con las funciones diisocianato, respectivamente poliuretanos, poliureas y politioureas. El término "poliuretano" de la presente invención comprende estos tres tipos de polímeros, a saber, poliuretanos propiamente tales, poliureas y politioureas, así como sus copolímeros.

Un primer tipo de compuestos que intervienen en la preparación del poliuretano de la fórmula (Ia) es un compuesto que comprende al menos un resto con función amina. Este compuesto puede ser multifuncional, pero, preferentemente, el compuesto es difuncional, es decir que, según una forma de realización preferida, este compuesto comprende dos átomos de hidrógeno lábil portados, por ejemplo, por una función hidroxilo, amina primaria, amina secundaria, o tiol. Igualmente, se puede utilizar una mezcla de compuestos multifuncionales y difuncionales, en la cual el porcentaje de compuestos multifuncionales es reducido.

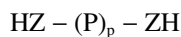
Como se ha indicado anteriormente, este compuesto puede comprender más de un resto con función amina. Se trata, entonces, de un polímero portador de una repetición del resto con función amina.

ES 2 266 759 T3

Este tipo de compuestos se puede representar mediante una de las fórmulas siguientes:



o



en las cuales Z, P, P', n y p son como se han definido anteriormente.

A modo de ejemplo de compuesto con función amina, se puede citar la N-metil-dietanolamina, N-terc-butil-dieta-nolamina, N-sulfoetil-dietanolamina.

El segundo compuesto que interviene en la preparación del poliuretano de la fórmula (Ia) es un diisocianato corres-pondiente a la fórmula:



en la cual R₄ es como se ha definido anteriormente.

A modo de ejemplo, se pueden citar metilen-difenil-diisocianato, metilen-ciclohexano-diisocianato, isofocon-diisocianato, tolueno-diisocianato, naftaleno-diisocianato, butano-diisocianato y hexano-diisocianato.

Un tercer compuesto que interviene en la preparación del poliuretano de la fórmula (Ia) es un compuesto hidrófobo, destinado a formar grupos hidrófobos terminales del polímero de la fórmula (Ia).

Este compuesto está formado por un grupo hidrófobo y una función de hidrógeno lábil, por ejemplo, una función hidroxilo, amina primaria o secundaria, o tiol.

Por ejemplo, este compuesto puede ser un alcohol graso tal como, en especial, alcohol estearílico, alcohol do-decílico, alcohol decílico. Cuando este compuesto comprende una cadena polímera, se puede tratar, por ejemplo, de hidroxilo de polibutadieno hidrogenado.

El grupo hidrófobo del poliuretano de la fórmula (Ia) puede ser, igualmente, resultado de la reacción de cuaterni-zación de la amina terciaria del compuesto que comprende al menos un resto amina terciaria. De esta forma, el agente de cuaternización introduce el grupo hidrófobo. Este agente de cuaternización es un compuesto de tipo RQ o R'Q, en el cual R y R' son como se han definido anteriormente, y Q representa un grupo de salida tal como un halogenuro, un sulfato, etc.

El poliuretano de asociación catiónico puede comprender, adicionalmente, una secuencia hidrófila. Esta secuencia es aportada por un cuarto tipo de compuesto que interviene en la preparación del polímero. Este compuesto puede ser multifuncional. Preferentemente, es difuncional. Igualmente, se puede disponer de una mezcla, en la que el porcentaje de compuesto multifuncional es reducido.

Las funciones de hidrógeno lábil son funciones alcohol, amina primaria o secundaria, o tiol. Este compuesto puede ser un polímero que finaliza en los extremos de las cadenas por una de estas funciones de hidrógeno lábil.

Por ejemplo, cuando no se trata de polímeros, se pueden citar etilenglicol, dietilenglicol y propilenglicol.

Cuando se trata de un polímero hidrófilo, se puede mencionar, a modo de ejemplo, poliéteres, poliésteres sulfona-dos, poliamidas sulfonadas, o una mezcla de estos polímeros. Preferentemente, el compuesto hidrófilo es un poliéter y, en especial, un poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).

El grupo hidrófilo indicado con Y en la fórmula (Ia) es facultativo. De hecho, los restos de función amina cuater-naria o protonada pueden ser suficientes para aportar la solubilidad o hidrodispersibilidad necesaria para este tipo de polímero en una solución acuosa.

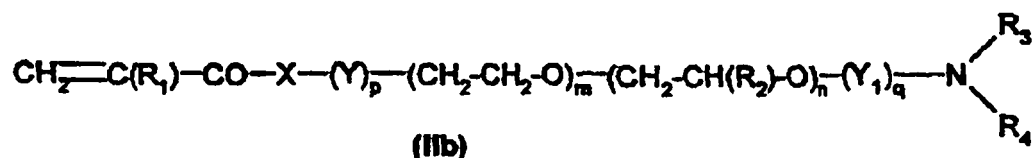
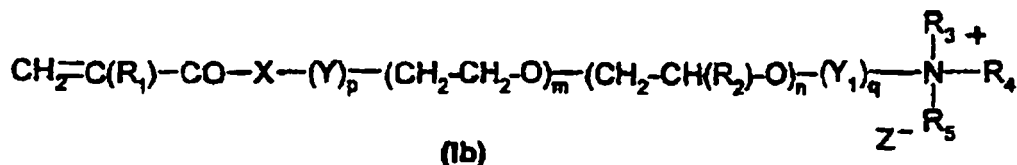
Aun cuando la presencia de un grupo Y hidrófilo es facultativa, se prefieren, sin embargo, poliuretanos de asocia-ción catiónicos que comprenden un grupo de este tipo.

Dichos poliuretanos de asociación catiónicos son hidrosolubles o hidrodispersables.

Los polímeros poli(vinil-lactama) catiónicos según la invención comprenden:

- a) al menos un monómero de tipo vinil lactama o alquil-vinil lactama;

- b) al menos un monómero de las estructuras (Ib) o (IIb) siguientes:



en las cuales:

X significa un átomo de oxígeno o un radical NR_6 ,

R_1 y R_6 significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1 - C_5) lineal o ramificado,

R_2 significa un radical alquilo (C_1 - C_4) lineal o ramificado,

R_3 , R_4 y R_5 significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo (C_1 - C_{30}) lineal o ramificado, o un radical de fórmula (IIIb):



Y, Y_1 e Y_2 significan, independientemente entre sí, un radical alquileo (C_2 - C_{16}) lineal o ramificado,

R_7 significa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo (C_1 - C_4) lineal o ramificado, o un radical hidroxialquilo (C_1 - C_4) lineal o ramificado,

R_8 significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1 - C_{30}) lineal o ramificado,

p, q y r significan, independientemente entre sí, el valor cero o el valor 1,

m y n significan, independientemente entre sí, un número entero que va de 1 a 100,

x significa un número entero que va de 1 a 100,

Z significa un anión de ácido orgánico o mineral,

con la condición de que:

- al menos uno de los sustituyentes R_3 , R_4 , R_5 o R_8 signifique un radical alquilo (C_9 - C_{30}) lineal o ramificado,
- si m o n es diferente de cero, entonces q es igual a 1,
- si m o n es igual a cero, entonces p o q es igual a cero.

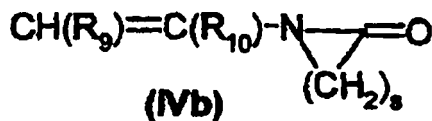
Los polímeros de poli(vinil-lactama) catiónicos según la invención pueden estar reticulados o no reticulados, y pueden ser también polímeros de bloque.

Preferentemente, el contraión Z^- de los monómeros de la fórmula (Ib) se selecciona entre los iones halogenuro, iones fosfato, ion metosulfato y el ion tosilato.

Preferentemente, R_3 , R_4 y R_5 significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1 - C_{30}) lineal o ramificado.

Más preferentemente, el monómero b) es un monómero de la fórmula (Ib) para la cual, de forma todavía más preferente, m y n son iguales a cero.

El monómero vinil lactama o alquil-vinil lactama es, preferentemente, un compuesto de la estructura (IVb):



en la cual:

s significa un número entero que va de 3 a 6,

R₉ significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₅),

R₁₀ significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₅),

con la condición de que al menos uno de los radicales R₉ y R₁₀ sea un átomo de hidrógeno.

De forma todavía más preferida, el monómero (IVb) es vinil-pirrolidona.

Los polímeros de poli(vinil-lactama) catiónicos según la invención pueden contener, igualmente, uno o múltiples monómeros suplementarios, preferentemente catiónicos o no iónicos.

Como compuestos particularmente preferidos según la invención, se pueden citar los terpolímeros siguientes, que comprenden al menos:

a) - un monómero de fórmula (IVb),

b) - un monómero de fórmula (Ib), en la cual p=1, q=0, R₃ y R₄ significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₅), y R₅ significa un radical alquilo (C₉-C₂₄), y

c) - un monómero de fórmula (IIb) en la cual R₃ y R₄ significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₅).

De forma todavía más preferida, se utilizarán terpolímeros que comprenden, en peso, 40 a 95% de monómero (a), 0,1 a 55% de monómero (c), y 0,25 a 50% de monómero (b).

Estos polímeros se describen en la solicitud de patente WO-00/68282, cuyo contenido forma parte integral de la invención.

Como polímeros de poli(vinil-lactama) catiónicos según la invención se utilizan, en especial, los terpolímeros de vinil-pirrolidona/dimetilamino-propil-metacrilamida/tosilato de dodecil-dimetil-metacrilamido-propilamonio, los terpolímeros de vinil-pirrolidona/dimetilamino-propil-metacrilamida/tosilato de coco-dimetil-metacrilamido-propilamonio, los terpolímeros de vinil-pirrolidona/dimetilamino-propil-metacrilamida/tosilato o cloruro de lauril-dimetil-metacrilamido-propilamonio.

La masa molecular en peso de los polímeros de poli(vinil-lactama) catiónicos según la presente invención está comprendida, preferentemente, entre 500 y 20.000.000. Más particularmente, está comprendida entre 200.000 y 2.000.000 y, todavía de forma más preferida, entre 400.000 y 800.000.

Entre los polímeros anfífilos catiónicos según la invención, se pueden citar también los terpolímeros acrílicos tales como los que se describen en la solicitud de patente EP-1090.623, constituidos por:

- 5 a 80% en peso, preferentemente 15 a 70% en peso y, más preferentemente, 40 a 70% en peso, de un monómero de acrilato (a), seleccionado entre un acrilato de alquilo (C₁-C₆), y un metacrilato de alquilo (C₁-C₆);

- 5 a 80% en peso, preferentemente 10 a 70% en peso y, más preferentemente 20 a 60% en peso de un monómero (b), seleccionado entre un compuesto vinílico heterocíclico, que contiene al menos un átomo de nitrógeno o de azufre, una (met)acrilamida, un (met)acrilato de mono- o dialquil-(C₁-C₄)-aminoalquilo-(C₁-C₄) y una mono- o dialquil-(C₁-C₄)-aminoalquilo-(C₁-C₄)-(met)acrilamida;

- 0,1 a 30% en peso, preferentemente 0,1 a 10% en peso de un monómero (c), seleccionado entre (i) un uretano producido por la reacción entre un isocianato monoetilénicamente insaturado y un tensioactivo no iónico con terminación alcoxi-(C₁-C₄); (ii) un copolímero de bloque de óxido de 1,2-butileno y óxido de 1,2-etileno; (iii) un monómero tensioactivo etilénicamente insaturado copolimerizable, obtenido por condensación de un tensioactivo no iónico con un ácido carboxílico α,β-etilénicamente insaturado o su anhídrido; (iv) un monómero tensioactivo seleccionado entre

los productos de reacción de tipo urea de un monoisocianato monoetilénicamente insaturado con un tensioactivo no iónico que presenta una función amina; (v) un éter de (met)alilo de fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{CH}_2\text{OA}_m\text{B}_n\text{A}_p\text{R}_2$, en la cual R_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, A significa un grupo propilenoxi o butilenoxi, B significa etilenoxi, n es igual a cero, o significa un número entero menor o igual a 200 y, preferentemente, menor que 100, m y p significan cero o un número entero menor que n, y R_2 es un grupo hidrófobo de al menos 8 átomos de carbono y, preferentemente, $(\text{C}_8-\text{C}_{30})$; y (vi) un monómero no iónico de tipo uretano, producido por la reacción de un tensioactivo no iónico monohídrico con un isocianato monoetilénicamente insaturado;

estando basados los porcentajes en peso de los monómeros sobre el peso total de los monómeros que constituyen el terpolímero.

Los monómeros acrilato (a) preferidos comprenden, en especial, acrilatos de alquilo (C_2-C_6). Se prefiere de manera muy especial el acrilato etílico.

Como ejemplos de monómeros (b) preferidos se deben citar el metacrilato de N,N-dimetilamino-etilo (DMAEMA), el acrilato de N,N-dietilamino-etilo, el metacrilato de N,N-dietilamino-etilo, el acrilato de N-t-butilamino-etilo, el metacrilato de N-t-butilamino-etilo, la N,N-dimetilaminopropil-acrilamida, la N,N-dimetilaminopropil-metacrilamida, la N,N-dietilaminopropil-acrilamida y la N,N-dietilaminopropil-metacrilamida. Se prefiere particularmente el metacrilato de N,N-dimetilamino-etilo.

Los monómeros (c) preferidos son los monómeros tensioactivos etilénicamente insaturados copolimerizables, obtenidos por condensación de un tensioactivo no iónico con un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado o su anhídrido, preferentemente los ácidos mono-o dicarboxílicos (C_3-C_4), o sus anhídridos y, más especialmente, el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico y, muy particularmente, el ácido itacónico y el anhídrido itacónico.

Los monómeros (c) especialmente preferidos corresponden a los monómeros tensioactivos etilénicamente insaturados copolimerizables, obtenidos por condensación de un tensioactivo no iónico con ácido itacónico. Entre los tensioactivos no iónicos se pueden mencionar, en particular, los alcoholes grasos ($\text{C}_{10}-\text{C}_{30}$) alcoxilados con 2 a 100 y, preferentemente, 5 a 50 moles de óxido de alquileo tales como, por ejemplo, los éteres de polietilenglicol y de alcoholes grasos ($\text{C}_{10}-\text{C}_{30}$) y, más particularmente, los éteres de polietilenglicol y de alcohol cetílico, denominados CETETH en el diccionario CTFA, 7ª edición, 1997.

Los terpolímeros acrílicos se pueden seleccionar, de esta forma, entre terpolímeros acrílicos constituidos por acrilatos, amino-(met)acrilatos e itaconato de alquilo ($\text{C}_{10}-\text{C}_{30}$), polioxietilenado con 20 moles de óxido de etileno.

El experto en la técnica conoce los métodos convencionales para preparar estos terpolímeros acrílicos. Dichos métodos incluyen polimerización en solución, polimerización por precipitación, y polimerización en emulsión. Los terpolímeros según la invención y sus métodos de preparación se describen, especialmente, en las solicitudes EP-A-0824914 y EP-A-0825200.

Entre estos terpolímeros se prefiere utilizar, en particular, el polímero "STRUCTURE® PLUS", comercializado por la compañía NATIONAL STARCH, formado por acrilatos, amino-(met)acrilatos e itaconato de alquilo ($\text{C}_{10}-\text{C}_{30}$) polioxietilenado con 20 moles de óxido de etileno, bajo la forma de dispersión acuosa con 20% de materia activa.

Además de estos monómeros, los terpolímeros pueden contener otros monómeros que permiten reticular los citados terpolímeros. Estos monómeros se utilizan en proporciones muy reducidas, de hasta 2% en peso en relación con el peso total de los monómeros utilizados para preparar los terpolímeros. Los citados monómeros de reticulación comprenden monómeros aromáticos portadores de múltiples sustituyentes vinilo, monómeros alicíclicos portadores de múltiples sustituyentes vinilo, ésteres bifuncionales de ácido ftálico, ésteres bifuncionales de ácido metacrílico, ésteres multifuncionales de ácido acrílico, N-metilen-bis-acrilamida, y monómeros alifáticos portadores de múltiples sustituyentes vinilo tales como los dienos, trienos y tetraenos.

Monómeros de reticulación pueden ser, en especial, divinil-bencenos, trivinil-bencenos, 1,2,4-trivinil-clorohexeno, 1,5-hexadieno, 1,5,9-decatrino, 1,9-decadieno, 1,5-heptadieno, ftalatos dialfílicos, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilatos de polietilenglicol, penta y tetra-acrilatos, pentaeritritoles trialfílicos, sacarosas octa-alfílicas, cicloparafinas, cicloolefinas y N-metilen-bis-acrilamida.

Los polímeros de asociación según la invención se pueden seleccionar, igualmente, entre polímeros de asociación anfóteros.

Por lo general, se designan "polímeros anfóteros" a los polímeros que contienen restos K y M distribuidos estadísticamente en la cadena polímera, en donde K significa un resto derivado de un monómero que contiene al menos un átomo de nitrógeno básico, y M representa un resto derivado de un monómero ácido que contiene uno o múltiples grupos carboxílicos o sulfónicos, o K y M pueden representar grupos derivados de monómeros de iones bipolares de carboxi-betaínas o de sulfo-betaínas;

ES 2 266 759 T3

Del mismo modo, K y M pueden designar una cadena polímera catiónica que contiene grupos amino primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, en los cuales al menos uno de los grupos amino es portador de un grupo carboxílico o sulfónico, unido por medio de un radical hidrocarbonado, o K y M forman parte de una cadena de un polímero con un resto etileno α,β -dicarboxílico en el que uno de los grupos carboxílicos se ha hecho reaccionar con una poliamina que contiene uno o múltiples grupos amina primario o secundario.

Los polímeros anfóteros utilizados según la invención comprenden, adicionalmente, al menos una cadena grasa que tiene 8 a 30 átomos de carbono, y se pueden seleccionar, por ejemplo, entre polímeros derivados de ácido poliaspártico que comprende al menos una cadena grasa con 8 a 30 átomos de carbono, tales como aquéllos:

- descritos y preparados en la solicitud de patente EP-0767.191, cuyo contenido forma parte integral de la presente invención. Dichos polímeros se preparan de manera conocida mediante reacción en medio disolvente, de polisuccinimida (PSI) sobre aminas de cadena grasa (C_8-C_{24}), en presencia o ausencia de un catalizador básico tal como, por ejemplo, aminas terciarias alifáticas, con subsiguiente anfoterización del producto obtenido por reacción con un ácido orgánico halogenado.

Entre las aminas de cadena grasa (C_8-C_{24}) que se hacen reaccionar con la PSI se pueden citar, en especial, octilamina, nonilamina, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, octadecenilamina, eicosildecilamina, octinilamina, decenilamina, dodecenilamina, tetradecenilamina, hexadecenilamina, octadecenilamina y eicosenilamina.

Ejemplos de estos polímeros se preparan por reacción de PSI sobre n-laurilamina o n-estearilamina en presencia de N,N-dimetil-1,3-propano-diamina como catalizador básico, seguida de la anfoterización del producto obtenido por reacción con monocloroacetato de potasio. Estos polímeros se preparan de manera más detallada en las páginas 13 a 20 (líneas 1-4) y en los ejemplos 1 a 5, en las páginas 28 a 34 (líneas 1-4) de la citada solicitud de patente EP-0767.191.

- descritos y preparados en la solicitud de patente EP-0884.344, cuyo contenido forma parte integral de la presente invención. Estos polímeros se preparan por reacción, en medio disolvente, de amoníaco gaseoso sobre un monomaletao de alquilo o alquenilo (C_8-C_{24}), bajo presión reducida y a una temperatura de 120-140°C durante 4 a 6 horas.

Los radicales alquilo o alquenilo (C_8-C_{24}) se pueden seleccionar especialmente entre los siguientes radicales lineales o ramificados: decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, oleílo.

Ejemplos de estos polímeros comprenden polímeros con unidades de ácido aspártico y unidades de aspartato de decilo, polímeros con unidades de ácido aspártico y unidades de aspartato de dodecilo, polímeros con unidades de ácido aspártico y unidades de aspartato de cetilo, polímeros con unidades de ácido aspártico y unidades de aspartato de estearilo, polímeros con unidades de ácido aspártico y unidades de n-decil-aspartamida, descritos en los ejemplos 1 a 6 de la citada solicitud de patente.

- descritos y preparados en la solicitud de patente EP-0959.094, cuyo contenido forma parte integral de la presente invención. Estos polímeros se preparan por reacción, en medio disolvente, de amoníaco gaseoso sobre una monoamida de ácido maleico, polioxialquilenada y modificada hidrofóbicamente por una cadena alquilo o alquenilo (C_8-C_{30}) lineal o ramificado, eventualmente mezclado con un monoéster de ácido maleico.

Un ejemplo de polímero preparado de esta forma se describe en el ejemplo 2, página 11, de la citada solicitud de patente.

- descritos y preparados en la solicitud de patente EP-0959-090, cuyo contenido forma parte integral de la presente invención. Estos polímeros hidrofóbicamente modificados y de peso molecular elevado se obtienen a partir de derivados de ácido maleico y amoníaco gaseoso y de alcoholes o aminas di- o polifuncionales.

Ejemplos de copolímeros con unidades de ácido aspártico y aspartato de cetilo, o con unidades de ácido aspártico y aspartato de cetilo se proporcionan, respectivamente, en los ejemplos 3 y 5 de la citada solicitud de patente.

- o, también, los descritos y preparados en la solicitud de patente EP-0959.091, cuyo contenido forma parte integral de la presente invención. Estos polímeros hidrofóbicamente modificados se preparan a partir de monoéster o monoamida de ácido maleico y amoníaco gaseoso.

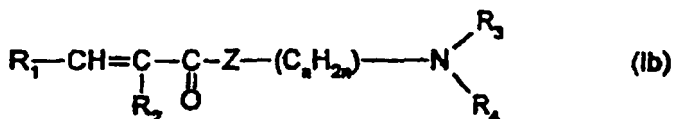
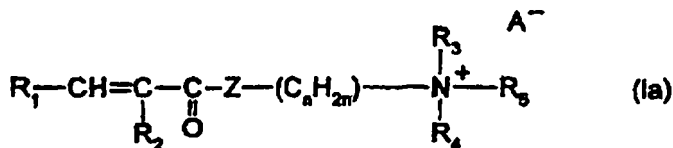
Ejemplos de estos copolímeros se proporcionan en los ejemplos 1, 2, 3 y 5 de la citada solicitud de patente.

De acuerdo con la presente invención, los polímeros anfóteros que comprenden al menos una cadena grasa con 8 a 30 átomos de carbono preferidos se seleccionan de los que contienen al menos un resto catiónico no cíclico. Y, de forma todavía más particular, se prefieren los que se preparan a partir de o comprenden 1 a 20% en moles de monómero que contiene una cadena grasa y, preferentemente, 1,5 a 15% en moles y, de manera todavía más particular, 1,5 a 6% en moles, en relación con el número total de moles de monómeros.

ES 2 266 759 T3

Los citados polímeros anfóteros con cadena grasa, preferidos según la invención, comprenden o se preparan por copolimerización de:

1) al menos un monómero de fórmula (Ia) o (Ib):



en las cuales R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, significan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, R_3 , R_4 y R_5 , idénticos o diferentes, significan un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 30 átomos de carbono,

Z significa un grupo NH o un átomo de oxígeno,

n es un número entero de 2 a 5,

A^- es un anión procedente de un ácido orgánico o mineral tal como un anión metosulfato o un halogenuro tal como cloruro o bromuro;

2) al menos un monómero de fórmula (II):



en la cual R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, significan un átomo de hidrógeno o un radical metilo; y

3) al menos un monómero de fórmula (III):



en la cual R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, significan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, X significa un átomo de oxígeno o de nitrógeno, y R_8 significa un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 30 átomos de carbono;

en donde al menos uno de los monómeros de fórmula (Ia), (Ib) o (III) comprende al menos una cadena grasa.

Los monómeros de fórmula (Ia) y (Ib) de la presente invención se seleccionan, preferentemente, del grupo formado por:

- metacrilato de dimetilamino-etilo, acrilato de dimetilamino-etilo,
- metacrilato de dietilamino-etilo, acrilato de dietilamino-etilo,
- dimetilaminopropil-metacrilamida, dimetilaminopropil-acrilamida

estando dichos monómeros eventualmente cuaternizados, por ejemplo, por un halogenuro de alquilo (C_1 - C_4) o un sulfato de dialquilo (C_1 - C_4).

De forma más particular, el monómero de fórmula (Ia) se selecciona entre el cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio y el cloruro de metacrilamidopropil-trimetilamonio.

Los monómeros de fórmula (II) de la presente invención se seleccionan, preferentemente, del grupo formado por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido metil-2-crotonico. Más particularmente, el monómero de fórmula (II) es el ácido acrílico.

Los monómeros de fórmula (III) de la presente invención se seleccionan, preferentemente, del grupo formado por acrilatos o metacrilatos de alquilo (C_{12} - C_{22}) y más particularmente, (C_{16} - C_{18}).

ES 2 266 759 T3

Los monómeros que forman los polímeros anfóteros de cadena grasa según la invención se encuentran, preferentemente, ya neutralizados y/o cuaternizados.

La relación del número de cargas catiónicas/cargas aniónicas es, preferentemente, igual a aproximadamente 1.

Los polímeros anfóteros de cadena grasa según la invención comprenden, preferentemente, 1 a 10% en moles de monómero que comprende una cadena grasa (monómero de fórmula (Ia), (Ib) o (III)) y, preferentemente, 1,5 a 6% en moles.

Los pesos moleculares medios en peso de los polímeros anfóteros de cadena grasa según la invención pueden variar de 500 a 50.000.000 y, preferentemente, se encuentran comprendidos entre 10.000 y 5.000.000.

Los polímeros anfóteros de cadena grasa según la invención pueden contener, igualmente, otros monómeros tales como monómeros no iónicos y, en particular, tales como los acrilatos o metacrilatos de alquilo (C_1 - C_4).

Polímeros anfóteros de cadena grasa según la invención se describen y preparan, por ejemplo, en la solicitud de patente WO9844012.

Entre los polímeros anfóteros de cadena grasa según la invención se prefieren los terpolímeros de ácido acrílico/cloruro de (met)acrilamidopropil trimetil amonio/metacrilato de estearilo.

En la composición de tinción por oxidación según la invención, se prefiere utilizar un polímero de asociación de cadena grasa de tipo catiónico o no iónico y, de forma todavía más preferida, de tipo catiónico. De manera todavía más preferente, el polímero de asociación se selecciona entre los poliuretanos catiónicos.

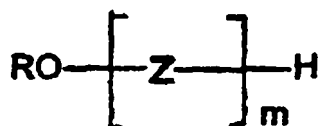
El o los polímeros de asociación se encuentran presentes en la composición en contenidos en peso comprendidos, preferentemente, entre 0,05 y 10% y, de forma todavía más preferida, entre 0,1 y 5% del peso total de la composición.

La relación en peso de sulfato de alquilo (C_{14} - C_{30}) frente al polímero de asociación se encuentra comprendida, preferentemente, entre 0,1 y 10 y más preferentemente, entre 0,5 y 5.

El alcohol graso según la invención puede ser no oxialquilenado y no glicerolado, lineal o ramificado, saturado o insaturado, y comprender 8 a 40 átomos de carbono. A modo de ejemplo, se puede mencionar el alcohol cetílico, alcohol estearílico y alcohol oleico.

Preferentemente, el alcohol graso está oxialquilenado o glicerolado.

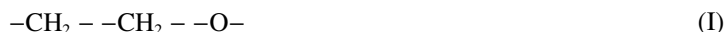
Por alcohol graso oxialquilenado según la invención se entiende todo alcohol graso puro de la estructura siguiente:



en la cual:

R significa un radical saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende 8 a 40 átomos de carbono y, preferentemente, 8 a 30,

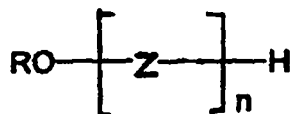
Z significa un radical oxietilenado (i) y/o oxipropilenado (ii)₁, y (ii)₂ de las siguientes fórmulas respectivas:



m representa el número de grupos óxido de etileno (i) y/o óxido de propileno (ii)₁ o (ii)₂, que van de 1 a 250 y, preferentemente, de 2 a 100.

ES 2 266 759 T3

Por alcohol graso glicerolado se entiende todo alcohol graso puro de la estructura siguiente:



en la cual

R significa un radical saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende 8 a 40 átomos de carbono y, preferentemente, 8 a 30,

Z significa un radical glicerolado (iii) de la fórmula siguiente:



n representa el número de grupos glicerol (iii) y se encuentra comprendido entre 1 y 30 y, preferentemente, entre 1 y 10.

Alcoholes grasos oxialquilenados especialmente preferidos según la invención son alcoholes grasos, saturados o no, lineales o ramificados, que comprenden 10 a 20 átomos de carbono y 2 a 40 grupos óxido de etileno.

Como compuestos de tipo alcohol graso oxialquilenado se pueden citar, en especial, los siguientes productos comercializados:

Mergital LM2 (COGNIS) [alcohol laurílico 2 OE];

Ifralan L12 (IFRACHEM) y Rewopal 12 (GOLDSCHMIDT) [alcohol laurílico 12 OE];

Empilan KA 2,5/90FL (ALBRIGHT & WILSON) y Mergital BL309 (COGNIS) [alcohol decílico 3 OE];

Empilan KA 5/90FL (ALBRIGHT & WILSON) y Mergital BL589 (COGNIS) [alcohol decílico 5 OE];

Brij 58 (UNIQUEMA) y Simulsol 58 (SEPRIC) [alcohol cetílico 20 OE];

Emulgin 05 (COGNIS) [alcohol oleocetílico 5 OE];

Mergital OC30 (COGNIS) [alcohol oleocetílico 30 OE];

Brij 72 (UNIQUEMA) [alcohol estearílico 2 OE];

Brij 76 (UNIQUEMA) [alcohol estearílico 10 OE];

Brij 78P (UNIQUEMA) [alcohol estearílico 20 OE];

Brij 700 (UNIQUEMA) [alcohol estearílico 100 OE];

Emulgin B1 (COGNIS) [alcohol cetil-estearílico 12 OE];

Emulgin L (COGNIS) [alcohol cetílico 9 OE y 2 OP];

Witnocol APM (GOLDSCHMIDT) [alcohol miristílico 3 OP].

Como compuestos de tipo alcohol graso glicerolado, se pueden citar en especial el alcohol laurílico con 4 moles de glicerol (nombre INPCI: POLYGLYCERYL-4 LAURIL ETHER), el alcohol oleico con 4 moles de glicerol (nombre INPCI: POLYGLYCERYL-4 OLEYL ETHER), el alcohol oleico con 2 moles de glicerol (nombre INPCI: POLYGLYCERYL-2 OLEYL ETHER), el alcohol cetearílico con 2 moles de glicerol, el alcohol cetearílico con 6 moles de glicerol, el alcohol oleocetílico con 6 moles de glicerol, y octadecanol con 6 moles de glicerol.

El alcohol graso puede representar una mezcla de alcoholes grasos, lo que significa que en un producto comercial pueden coexistir múltiples especies de alcoholes grasos en forma de mezcla.

ES 2 266 759 T3

El alcohol graso está presente en la composición dentro de proporciones en peso comprendidas, preferentemente, entre 0,05 y 30% y, de forma todavía más preferida, entre 0,5 y 20% del peso total de la composición.

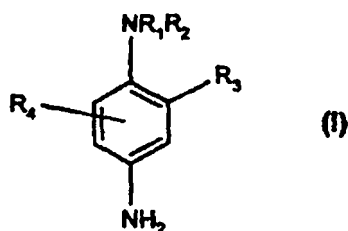
Los colorantes por oxidación utilizables según la invención se seleccionan entre las bases de oxidación y/o los acopladores.

Preferentemente, las composiciones según la invención contienen al menos una base de oxidación.

Las bases de oxidación utilizables en el marco de la presente invención se seleccionan entre las conocidas clásicamente en tintes por oxidación y, entre ellas, se pueden citar en especial las orto- y para-fenilen-diaminas, las bases dobles, los orto- y para-aminofenoles, las bases heterocíclicas, así como sus sales de adición con un ácido.

De forma especial, se pueden citar:

- (I) las para-fenilendiaminas de fórmula (I) siguiente, y sus sales de adición con un ácido:



en la cual:

R₁ significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo (C₁-C₄), monohidroxi-alquilo (C₁-C₄), polihidroxi-alquilo (C₂-C₄), alcoxi-(C₁-C₄)-alquilo-(C₁-C₄), alquilo (C₁-C₄) sustituido con un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-aminofenilo;

R₂ significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo (C₁-C₄), monohidroxi-alquilo (C₁-C₄) o polihidroxi-alquilo (C₂-C₄), alcoxi-(C₁-C₄)-alquilo-(C₁-C₄), o alquilo (C₁-C₄) sustituido con un grupo nitrogenado;

R₁ y R₂ pueden formar, igualmente, con el átomo de nitrógeno que los porta un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 enlaces, eventualmente sustituido con uno o múltiples grupos alquilo, hidroxi o ureido;

R₃ significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, un radical alquilo (C₁-C₄), sulfo, carboxi, monohidroxi-alquilo (C₁-C₄) o hidroxialcoxi (C₁-C₄), acetilamino-alcoxi (C₁-C₄), mesilamino-alcoxi (C₁-C₄), o carbamoilamino-alcoxi (C₁-C₄),

R₄ significa un átomo de hidrógeno, de halógeno o un radical alquilo (C₁-C₄).

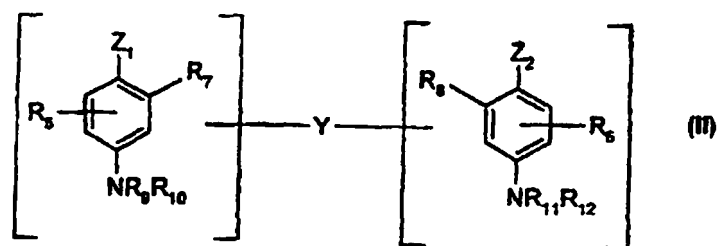
Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (I) anterior, se pueden citar, en especial, los radicales amino, monoalquil-(C₁-C₄)-amino, dialquil-(C₁-C₄)-amino, trialquil-(C₁-C₄)-amino, monohidroxi-alquil-(C₁-C₄)-amino, imidazolinio y amonio.

Entre las para-fenilendiaminas de la fórmula (I) anterior se pueden citar, más particularmente, la para-fenilendiamina, para-toluilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,5-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-di-*etil*-para-fenilendiamina, N,N-di-*propil*-para-fenilendiamina, 4-amino-N,N-di-*etil*-3-metil-anilina, N,N-bis-(*β*-hidroxietil)-para-fenilendiamina, 4-N,N-bis-(*β*-hidroxietil)-amino-2-metil-anilina, 4-N,N-bis-(*β*-hidroxietil)-amino-2-cloro-anilina, 2-*β*-hidroxietil-para-fenilendiamina, 2-fluoro-para-fenilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, N-(*β*-hidroxipropil)-para-fenilendiamina, 2-hidroximetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina, N,N-(*etil β*-hidroxietil)-para-fenilendiamina, N-(*β,γ*-dihidroxipropil)-para-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-para-fenilendiamina, N-fenil- para-fenilendiamina, 2-*β*-hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, 2-*β*-acetilamino-etiloxi-para-fenilendiamina, N-(*β*-metoxietil)-para-fenilendiamina, 2-metil-1-N-*β*-hidroxietil-para-fenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las para-fenilendiaminas de la fórmula (I) anterior, se prefieren muy especialmente la para-fenilendiamina, para-toluilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, 2-*β*-hidroxietil-para-fenilendiamina, 2-*β*-hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-di-*etil*-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-bis-(*β*-hidroxietil)-para-fenilendiamina, N,N-bis-(*β*-hidroxietil)-para-fenilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

- (II) Según la invención, se entiende por bases dobles compuestos que comprenden al menos dos núcleos aromáticos sobre los cuales se fijan grupos amino y/o hidroxilo.

Entre las bases doble utilizables como bases de oxidación en las composiciones de tinción según la invención, se pueden citar en especial los compuestos que responden a la fórmula (II) siguiente, y sus sales de adición con un ácido:



en la cual:

- Z_1 y Z_2 , idénticos o diferentes, significan un radical hidroxilo o $-NH_2$ que puede estar sustituido con un radical alquilo (C_1-C_4), o por un puente de enlace Y,

- el puente de enlace Y significa una cadena de alquileo que comprende 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada, que puede estar interrumpida o terminada por uno o múltiples grupos nitrogenados y/o por uno o múltiples heteroátomos tales como átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno y, eventualmente, sustituido con uno o múltiples radicales hidroxilo o alcoxi (C_1-C_6);

- R_5 y R_6 significan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo (C_1-C_4), monohidroxil-alquilo (C_1-C_4), polihidroxil-alquilo (C_2-C_4), aminoalquilo (C_1-C_4), o un puente de enlace Y;

- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} y R_{12} , idénticos o diferentes, significan un átomo de hidrógeno, un puente de enlace Y, o un radical alquilo (C_1-C_4);

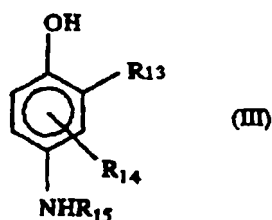
en donde se entiende que los compuestos de la fórmula (II) no comprenden más que un único puente de enlace Y por molécula.

Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (II) anterior, se pueden citar, en especial, los radicales amino, monoalquil-(C_1-C_4)-amino, dialquil-(C_1-C_4)-amino, trialquil-(C_1-C_4)-amino, monohidroxil-alquil-(C_1-C_4)-amino, imidazolinio, y amonio.

Entre las bases dobles de la fórmula (II) anterior, se pueden mencionar, de manera más particular, N,N' -bis-(β -hidroxietil)- N,N' -bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propanol, N,N' -bis-(β -hidroxietil)- N,N' -bis-(4'-aminofenil)-etilen-diamina, N,N' -bis-(4-aminofenil)-tetrametilen-diamina, N,N' -bis-(β -hidroxietil)- N,N' -bis-(4-aminofenil)-tetrametilen-diamina, N,N' -bis-(4-metil-aminofenil)-tetrametilen-diamina, N,N' -bis-(etil)- N,N' -bis-(4'-amino-3'-metilfenil)-etilendiamina, 1,8-bis-(2,5-diamino-fenoxi)-3,5-dioxaoctano, y sus sales de adición con un ácido.

Entre estas bases dobles de fórmula (II), se prefieren especialmente N,N' -bis-(β -hidroxietil)- N,N' -bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propanol, 1,8-bis-(2,5-diamino-fenoxi)-3,5-dioxaoctano, o una de sus sales de adición con un ácido.

- (III) los para-aminofenoles de la fórmula (III) siguiente, y sus sales de adición con un ácido:



en la cual:

R_{13} significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como flúor, un radical alquilo (C_1-C_4), monohidroxil-alquilo (C_1-C_4), alcoxi-(C_1-C_4)-alquilo-(C_1-C_4), o aminoalquilo (C_1-C_4), o hidroxialquilo-(C_1-C_4)-aminoalquilo-(C_1-C_4).

R₁₄ significa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno tal como flúor, un radical alquilo (C₁-C₄), mono-hidroxi-alquilo (C₁-C₄), polihidroxi-alquilo (C₂-C₄), aminoalquilo (C₁-C₄) ciano-alquilo (C₁-C₄), o alcoxi-(C₁-C₄)-alquilo-(C₁-C₄).

5 R₁₅ significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄.

Entre los para-aminofenoles de la fórmula (III) anterior se pueden citar, más particularmente, para-aminofenol, 4-amino-3-metil-fenol, 4-amino-3-fluorofenol, 4-amino-3-hidroximetil-fenol, 4-amino-2-metil-fenol, 4-amino-2-hidroximetil-fenol, 4-amino-2-metoximetil-fenol, 4-amino-2-aminometil-fenol, 4-amino-2-(β -hidroxietil-aminometil)-fenol, y sus sales de adición con un ácido.

15 - (IV) los orto-aminofenoles utilizables como bases de oxidación en el marco de la presente invención se seleccionan, en especial, entre 2-amino-fenol, 2-amino-1-hidroxi-5-metil-benceno, 2-amino-1-hidroxi-6-metil-benceno, 5-acetamido-2-amino-fenol, y sus sales de adición con un ácido.

- (V) entre las bases heterocíclicas utilizables como bases de oxidación en las composiciones de tinción según la invención, se pueden citar, más particularmente, los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, los derivados pirazólicos, y sus sales de adición con un ácido.

20 Entre los derivados piridínicos se pueden citar más particularmente los compuestos que se describen, por ejemplo, en las patentes GB 1.026.978 y GB 1.153.196 tales como 2,5-diamino-piridina, 2-(4-metoxifenil)-amino-3-amino-piridina, 2,3-diamino-6-metoxi-piridina, 2-(β -metoxietil)-amino-3-amino-6-metoxi-piridina, 3,4-diamino-piridina, y sus sales de adición con un ácido.

25 Entre los derivados pirimidínicos se pueden citar más particularmente los compuestos que se describen, por ejemplo, en la patente alemana DE 2.359.399 o en las patentes japonesas JP 88-169.571 y JP 91-10659, o en las solicitudes de patente WO 96/15765, tales como 2,4,5,6-tetra-amino-pirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triamino-pirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triamino-pirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diamino-pirimidina, 2,5,6-triamino-pirimidina, y los derivados pirazolo-pirimidínicos tales como los que se mencionan en la solicitud de patente FR-A-2.750.048 y entre los cuales se pueden citar la pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; 2,5-dimetil-pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,5-diamina; 2,7-dimetil-pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,5-diamina; 3-amino-pirazolo-[1,5a]-pirimidin-7-ol; 3-amino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; 2-(3-amino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-il-amino)-etanol; 2-(7-amino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3-il-amino)-etanol; 2-[(3-amino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-3-il-amino)-etanol]; 2-[(7-amino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-3-il-amino)-etanol]; 5,6-dimetil-pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; 2,6-dimetil-pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; 2,5,N7,N7-tetrametil-pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; 3-amino-5-metil-7-imidazolil-propilamino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidina; y sus sales de adición y sus formas tautómeras, cuando existe un equilibrio tautómero, y sus sales de adición con un ácido.

40 Entre los derivados pirazólicos se pueden citar más particularmente los compuestos que se describen en las patentes DE 3.843.892, DE 4.133.957 y en las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2.733.749, y DE 195.43.988 tales como 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)-pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetil-pirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenil-pirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenil-pirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazino-pirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetil-pirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metil-pirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropil-pirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropil-pirazol, 4-amino-5-(2'-aminoetil)-amino-1,3-dimetil-pirazol, 3,4,5-triamino-pirazol, 1-metil-3,4,5-triamino-pirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilamino-pirazol, 3,5-diamino-4-(β -hidroxietil)-amino-1-metil-pirazol, y sus sales de adición con un ácido.

50 Según la presente invención, las bases de oxidación representan, preferentemente, 0,0005 a 12% en peso del peso total de la composición y, de forma todavía más preferida, 0,005 a 8% en peso de dicho peso.

Los acopladores utilizables en el procedimiento de tinción según la invención son los que se utilizan clásicamente en las composiciones de tinción por oxidación, es decir, meta-aminofenoles, meta-fenilendiaminas, meta-difenoles, naftoles y los acopladores heterocíclicos tales como, por ejemplo, los derivados indólicos, derivados indolínicos, sesamol y sus derivados, los derivados piridínicos, los derivados pirazolo-triazoles, las pirazolonas, los indazoles, los benzimidazoles, benzotriazoles, benzoxazoles, 1,3-benzodioxoles, quinolinas y sus sales de adición con un ácido.

60 Estos acopladores se seleccionan más particularmente entre 2,4-diamino-1-(β -hidroxi-etiloxi)-benceno, 2-metil-5-amino-fenol, 5-N-(β -hidroxietil)-amino-2-metil-fenol, 3-amino-fenol, 1,3-dihidroxi-benceno, 1,3-dihidroxi-2-metil-benceno, 4-cloro-1,3-dihidroxi-benceno, 2-amino-4-(β -hidroxietil-amino)-1-metoxi-benceno, 1,3-diamino-benceno, 1,3-bis-(2,4-diamino-fenoxi)-propano, sesamol, 1-amino-2-metoxi-4,5-metilen-dioxi-benceno, 1' α -naftol, 6-hidroxi-indol, 4-hidroxi-indol, 4-hidroxi-N-metil-indol, 6-hidroxi-indolina, 2,6-dihidroxi-4-metil-piridina, 1-H-3-metil-pirazol-5-ona, 1-fenil-3-metil-pirazol-5-ona, 2-amino-3-hidroxi-piridina, 3,6-dimetil-pirazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazol, 2,6-dimetil-pirazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazol, y sus sales de adición con un ácido.

65 Cuando están presentes, estos acopladores representan, preferentemente, 0,0001 a 10% en peso del peso total de la composición y, de forma todavía más preferida, 0,005 a 5% en peso.

De manera general, las sales de adición con un ácido de las bases de oxidación y acopladores se seleccionan, en especial, entre los hidroccloruros, hidrobromuros, sulfatos y tartratos, lactatos y acetatos.

La composición según la invención puede contener, adicionalmente, colorantes de oxidación definidos anteriormente, colorantes directos para enriquecer los tonos con reflejos. Estos colorantes directos se pueden seleccionar, especialmente, entre colorantes nitrados, azoicos o antraquinónicos, neutros, catiónicos o aniónicos, en una proporción en peso de 0,001 a 20% y, preferentemente, de 0,01 a 10% del peso total de la composición.

La composición (A) y/o la composición (B) pueden contener, adicionalmente, de manera particular al menos un polímero sustantivo anfótero o catiónico diferente de los polímeros de asociación según la invención.

En el sentido de la presente invención, la expresión "polímero catiónico" se refiere a todo polímero que contiene grupos catiónicos y/o grupos ionizables en grupos catiónicos.

Los polímeros sustantivos catiónicos según la presente invención se pueden seleccionar entre todos los ya conocidos como mejoradores de las propiedades cosméticas del cabello, a saber, en especial los que se describen en la solicitud de patente EP-A-337.354 y en las patentes francesas FR-2.270.846, 2.383.660, 2.598.611, 2.470.596, y 2.519.863.

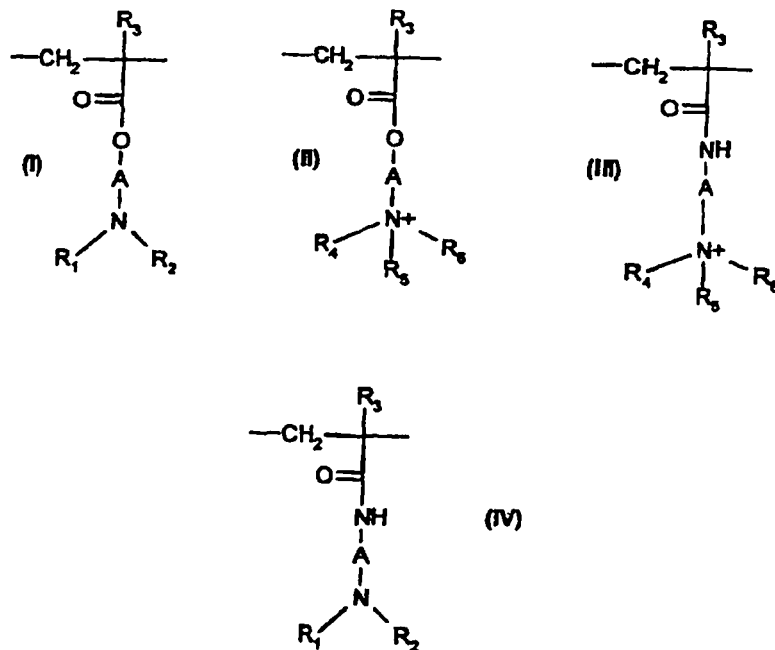
Los polímeros catiónicos preferidos se seleccionan entre los que contienen restos que comprenden grupos amino primario, secundario, terciario y/o cuaternario que forman parte de la cadena polímera principal o dispuestos en un sustituyente lateral unido directamente a la misma.

Los polímeros catiónicos utilizados tienen, por lo general, una masa molecular media en número comprendida entre 500 y 5×10^6 aproximadamente y, preferentemente, comprendida entre aproximadamente 10^3 y 3×10^6 .

Entre los polímeros catiónicos, se pueden citar más particularmente los polímeros de tipo poliamina, poliaminoamida y poliamonio cuaternario.

Estos son los productos conocidos. Aparecen descritos, en especial, en las patentes francesas n° 2.505.348 ó 2.542.997. Entre dichos polímeros, se pueden citar:

(1) los homopolímeros o copolímeros derivados de ésteres o amidas acrílicas o metacrílicas, y que comprenden al menos uno de los restos de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) siguientes:



en las cuales:

R_3 , idénticos o diferentes, significan un átomo de hidrógeno o un radical CH_3 ;

ES 2 266 759 T3

A, idénticos o diferentes, significan un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente 2 ó 3 átomos de carbono, o un grupo hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

R₄, R₅, R₆, idénticos o diferentes, significan un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono;

R₁ y R₂, idénticos o diferentes, significan hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y, preferentemente, metilo o etilo;

X representa un anión derivado de un ácido mineral u orgánico tal como un anión metosulfato o un halogenuro tal como cloruro o bromuro.

Los polímeros de la familia (1) pueden contener, adicionalmente, uno o múltiples restos derivados de comonomeros que pueden estar seleccionados de la familia de las acrilamidas, metacrilamidas, diacetonas acrilamidas, acrilamidas y metacrilamidas sustituidas en nitrógeno por alquilos inferiores (C₁-C₄), ácidos acrílicos o metacrílicos o sus ésteres, vinil-lactamas tales como vinil-pirrolidona o vinil-caprolactama, ésteres vinílicos. De esta forma, entre estos polímeros de la familia (1) se pueden citar:

- copolímeros de acrilamida y de metacrilato de dimetilamino-etilo cuaternizado con sulfato de dimetilo o con un halogenuro de dimetilo, tales como los que comercializa la compañía HERCULES bajo la denominación HERCO-FLOC.

- copolímeros de acrilamida y de cloruro de metacriloiloxietil-trimetilamonio que se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente EP-A-080976 y comercializados bajo la denominación BINA QUAT P 100 por la compañía CIBA GEIGY.

- copolímero de acrilamida y metosulfato de metacriloiloxietil-trimetilamonio, comercializado bajo la denominación RETEN por la compañía HERCULES;

- copolímeros de vinil-pirrolidona/acrilato o metacrilato de dialquil-aminoalquilo, cuaternizados o no, tales como los productos comercializados bajo la denominación "GAFQUAT" por la compañía ISP, tales como, por ejemplo, "GAFQUAT 734" o "GAFQUAT 755", o los productos denominados "COPOLYMER 845, 958 u 937". Estos polímeros se describen de forma detallada en las patentes francesas 2.077.143 y 2.393.573,

- terpolímeros de metacrilato de dimetil-amino-etilo/vinil-caprolactama/vinil-pirrolidona tales como el producto comercializado bajo la denominación GAFFIX VC 713 por la compañía ISP,

- copolímeros de vinil-pirrolidona/metacrilamidopropil-dimetilamina comercializados especialmente bajo la denominación STYLEZE CC 10 por ISP,

- y los copolímeros de vinil-pirrolidona/metacrilamida de dimetil-aminopropilo cuaternizados tales como el producto comercializado bajo la denominación "GAFQUAT HS 100" por la compañía ISP.

(2) Derivados de éteres de celulosa, que comprenden grupos amonio cuaternario, que se describen en la patente francesa 1.492.597 y, en particular, los polímeros comercializados bajo las denominaciones "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) o "LR" (LR 400, LR 30M) por la compañía Union Carbide Corporation. Asimismo, estos polímeros se definen en el diccionario CTFa como de amonio cuaternario de hidroxietilcelulosa, que han reaccionado con un epóxido sustituido con un grupo trimetil-amonio.

(3) Derivados de celulosa catiónicos tales como los copolímeros de celulosa o los derivados de celulosa injertados con un monómero hidrosoluble de amonio cuaternario, y que se describen, en especial, en la patente US 4.131.576, tales como las hidroxialquil-celulosas, tales como hidroximetil-, hidroxietil- o hidroxipropil-celulosas injertadas especialmente con una sal de metacriloiletil-trimetil-amonio, de metacrilo-amidopropil trimetilamonio, de dimetil-dialil-amonio. Los productos comercializados que responden a esta definición son, de forma más particular, los productos comercializados bajo la denominación "CELQUAT L 200" y "CELQUAT H 100", por la compañía NATIONAL STARCH.

(4) Los polisacáridos catiónicos que se describen, de forma más particular, en las patentes US 3.589.578 y 4.031.307, tales como las gomas de guar que contienen grupos catiónicos trialquil-amonio. Se utilizan, por ejemplo, gomas de guar modificadas con una sal (por ejemplo, cloruro) de 2,3-epoxi-propil-trimetilamonio.

Tales productos se comercializan, en especial, bajo las denominaciones comerciales JAGUAR C13 S, JAGUAR C15, JAGUAR C17 o JAGUAR C162, por la compañía MEYHALL.

(5) Polímeros formados por restos piperazinilo y radicales divalentes de alquilenos o hidroxi-alquilenos, con cadenas lineales o ramificadas, interrumpidas eventualmente por átomos de oxígeno, azufre, nitrógeno o por ciclos aromáticos o heterocíclicos, así como los productos de oxidación y/o de cuaternización de estos polímeros. Estos polímeros se describen, en especial, en las patentes francesas 2.162.025 y 2.280.361.

(6) Poliamino-amidas solubles en agua, preparadas particularmente por policondensación de un compuesto ácido con una poliamina; estas poliamino-aminas pueden estar reticuladas con una epihalohidrina, un diepóxido, un dianhídrido, un dianhídrido no saturado, un derivado bis-insaturado, una bis-halohidrina, un bis-azetidinio, una bis-haloacildiamina, un bis-halogenuro de alquilo o, incluso, por un oligómero resultante de la reacción de un compuesto bifuncional reactivo frente a una bis-halohidrina, un bis-azetidinio, una bis-haloacildiamina, un bis-halogenuro de alquilo, una epihalohidrina, un diepóxido, o un derivado bis-insaturado; el agente de reticulación se utiliza en proporciones que van de 0,025 a 0,35 moles por grupo amina de la poliamino-amida; estas poliamino-amidas pueden estar alquiladas o, si comprenden una o múltiples funciones amina terciaria, pueden estar cuaternizadas. Estos polímeros se describen especialmente en las patentes francesas 2.252.840 y 2.368.508.

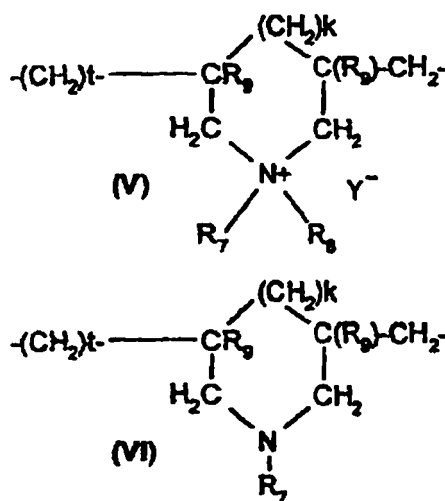
(7) Los derivados de poliamino-amidas resultantes de la condensación de polialquilen-poliaminas con ácidos policarboxílicos, seguida de una alquilación por agente bifuncionales. Se pueden citar, por ejemplo, los polímeros de ácido adípico - dialquil-amino-hidroxiálquil-dialoílono triamina, en las cuales el radical alquilo comprende 1 a 4 átomos de carbono y significa, preferentemente, metilo, etilo, propilo. Estos polímeros se describen, especialmente, en la patente francesa 1.583.363.

Entre estos derivados, cabe citar más particularmente los polímeros de ácido adípico/dimetilamino-hidroxipropil/dietilen triamina, comercializados bajo la denominación "CARTARETINE F, F4 o F8", por la compañía SANDOZ.

(8) Polímeros obtenidos por la reacción de una polialquilen poliamina que comprende dos grupos amina primaria y al menos un grupo amina secundaria, con un ácido dicarboxílico seleccionado entre ácido diglicólico y los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, con 3 a 6 átomos de carbono. La relación molar entre la polialquilen poliamina y el ácido dicarboxílico está comprendida entre 0,8:1 y 1,4:1; la poliamino-amida resultante se hace reaccionar con epiclorhidrina en una relación molar de epiclorhidrina con respecto al grupo amina secundaria de la poliamino-amida comprendida entre 0,5:1 y 1,8:1. Estos polímeros se describen, de forma especial, en las patentes estadounidenses 3.227.615 y 2.961.347.

Los polímeros de este tipo se comercializan particularmente bajo la denominación "HERCOSETT 57" por la compañía HERCULES Inc., o bajo la denominación "PD 170" o "DELSETTE 101" por la compañía HERCULES, en el caso del copolímero de ácido adípico/epoxipropil/dietilen-triamina.

(9) Los ciclopolímeros de alquil-dialil-amina o de dialquil-dialil-amonio tales como los homopolímeros o copolímeros que comprenden como componente principal de la cadena restos de las fórmulas (V) o (VI):

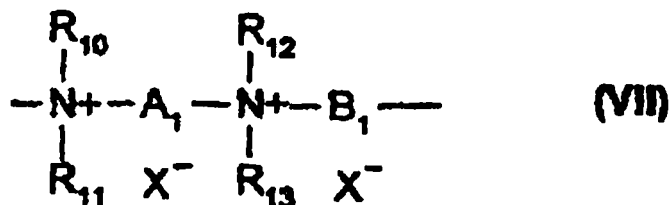


fórmulas en las cuales k y t son iguales a 0 ó 1, siendo la suma de k y t igual a 1; R_9 significa un átomo de hidrógeno o un radical metilo; R_7 y R_8 , independientemente entre sí, significan un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo en el cual el grupo alquilo tiene, preferentemente, 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amidoalquilo inferior (C_1-C_4), o R_7 y R_8 pueden representar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, grupos heterocíclicos tales como piperidinilo o morfolinilo; R_7 y R_8 , independientemente entre sí, significan, preferentemente, un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono; Y^- es un anión tal como bromuro, cloruro, acetato, borato, citrato, tartrato, bisulfato, bisulfito, sulfato, fosfato. En especial, estos polímeros se describen en la patente francesa 2.080.759 y en su certificado de adición 2.190.406.

Entre los polímeros anteriormente definidos, se pueden citar particularmente el homopolímero de cloruro de dimetil-dialil-amonio comercializado bajo la denominación "MERQUAT 100" por la compañía CALGON (y sus ho-

mólogos de baja masa molecular media en peso), y los copolímeros de cloruro de dialil-dimetil-amonio y acrilamida, comercializados bajo la denominación "MERQUAT 550".

(10) El polímero de diamonio cuaternario que contiene restos recurrentes de la fórmula (VII):



en la cual:

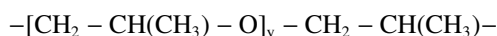
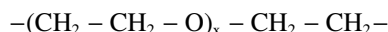
R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} , idénticos o diferentes, representan radicales alifáticos, alicíclicos o aril-alifáticos que contienen 1 a 6 átomos de carbono, o radicales hidroxialquilo alifáticos inferiores, o R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} , juntos o separados, forman con los átomos de nitrógeno a los que están unidos, heterociclos que contienen, eventualmente, un segundo heteroátomo diferente de nitrógeno, o R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} representan un radical alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, sustituido con un grupo nitrilo, éster, amida o $-CO-O-R_{14}-D$ o $-CO-NH-R_{14}-D$, en donde R_{14} es un alquileo y D es un grupo amonio cuaternario;

A_1 y B_1 representan grupos polimetilénicos que contienen 2 a 6 átomos de carbono, que pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, y que pueden contener, unidos a o intercalados en la cadena principal, uno o múltiples ciclos aromáticos, o uno o múltiples átomos de oxígeno, azufre, o grupos sulfóxido, sulfona, disulfuro, amino, alquilamino, hidroxilo, amonio cuaternario, ureido, amida o éster, y

X^- representa un anión derivado de un ácido mineral u orgánico;

A_1 , R_{10} y R_{12} pueden formar con los dos átomos de nitrógeno a los que están unidos un ciclo piperazínico; adicionalmente, si A_1 significa un radical alquileo o hidroxialquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado, B_1 puede representar, igualmente, un grupo $-(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$ en el cual n está comprendido entre 1 y 100 y, preferentemente, entre 1 y 50, y D significa:

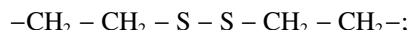
a) un resto glicol de la fórmula: $-O-Z-O-$, en donde Z representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, o un grupo de una de las fórmulas siguientes:



en donde x e y representan un número entero de 1 a 4, que indica un grado de polimerización definido y único, o un número cualquiera de 1 a 4, que indica un grado de polimerización medio:

b) un resto diamina bis-secundaria tal como un derivado de piperazina;

c) un resto diamina bis-primaria de fórmula: $-NH-Y-NH-$, en la que Y representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, o el radical bivalente



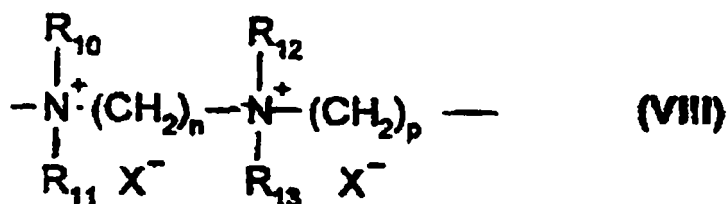
d) un grupo urileno de fórmula: $-NH-CO-NH-$.

Preferentemente, X^- es un anión tal como cloruro o bromuro.

Estos polímeros tienen una masa molecular media en número comprendida generalmente entre 1.000 y 100.000.

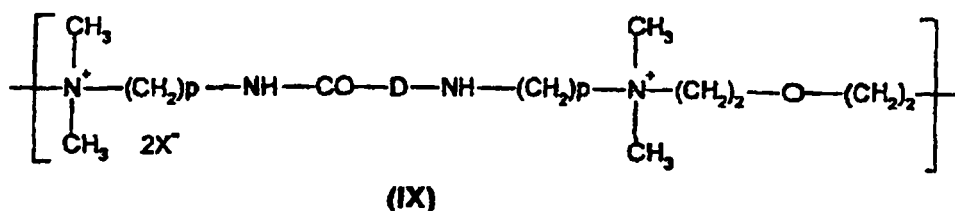
Polímeros de este tipo se describen especialmente en las patentes francesas 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 y 2.413.907, y en las patentes US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271-378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 y 4.027.020.

De manera más particular, se pueden utilizar polímeros formados por restos recurrentes de la fórmula (VIII) siguiente:



en la cual R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} , idénticos o diferentes, significan un radical alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente, n y p son números enteros que van de 2 a 20 aproximadamente, X^- es un anión derivado de un ácido mineral u orgánico.

(11) Polímeros de poliamonio cuaternario formados por restos de la fórmula (IX):



en la cual:

p representa un número entero de 1 a 6 aproximadamente,

D puede ser nulo o representar un grupo $-(\text{CH}_2)_r\text{-CO-}$, en el cual r indica un número igual a 4 o a 7, y

X^- es un anión derivado de un ácido mineral u orgánico.

Los polímeros catiónicos que comprenden restos de la fórmula (IX) se describen especialmente en la solicitud de patente EP-A-122.324, y se pueden preparar según los procedimientos descritos en las patentes de EE.UU. n° 4.157.388, 4.390.689, 4.702.906 y 4.719.282.

Entre estos polímeros, se prefieren los de masa molecular medida por RMN de carbono 13 inferior a 100.000, y en los que en la fórmula:

p es igual a 3, y

a) D representa un grupo $-(\text{CH}_2)_4\text{-CO-}$, X representa un átomo de cloro, y la masa molecular medida por RMN de carbono 13 (RMN^{13}C) es, aproximadamente, 5.600; la compañía MIRANOL propone un polímero de este tipo bajo la denominación MIRAPOL-AD1,

b) D representa un grupo $-(\text{CH}_2)_7\text{-CO-}$, X representa un átomo de cloro, y la masa molecular medida por RMN de carbono 13 (RMN^{13}C) es, aproximadamente, 8.100; la compañía MIRANOL propone un polímero de este tipo bajo la denominación MIRAPOL-AZ1,

c) D representa el valor cero, X representa un átomo de cloro, y la masa molecular medida por RMN de carbono 13 (RMN^{13}C) es, aproximadamente, 25.500; la compañía MIRANOL comercializa un polímero de este tipo bajo la denominación MIRAPOL-A15,

d) un "Polímero de bloque" formado por restos que corresponden a los polímeros descritos en los apartados a) y c), propuesto por la compañía MIRANOL bajo los nombres MIRAPOL-9

(masa molecular RMN^{13}C , aproximadamente, 7.800), MIRAPOL-175 (masa molecular RMN^{13}C , aproximadamente, 8.000), y MIRAPOL-95 (masa molecular RMN^{13}C , aproximadamente, 12.500).

De forma todavía más particular, se prefiere según la invención el polímero con restos de la fórmula (IX), en la cual p es igual a 3, D representa el valor cero, X representa un átomo de cloro, y la masa molecular medida por RMN de carbono 13 (RMN¹³C) es, aproximadamente, 25.500.

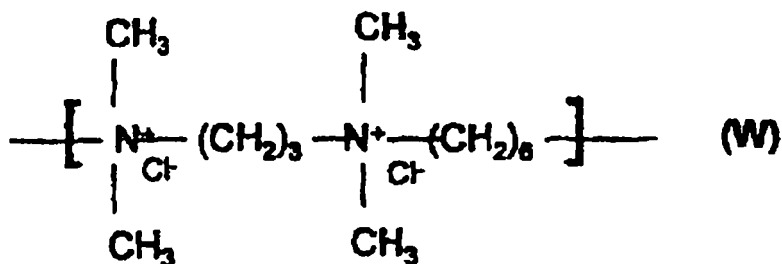
(12) Polímeros cuaternarios de vinil-pirrolidona y de vinil-imidazol tales como, por ejemplo, los productos comercializados bajo las denominaciones LUVIQUAT FC 905, FC 550 y FC 370 por la compañía B.A.S.F.

(13) Poliaminas tales como POLYQUART H comercializada por HENKEL, bajo la referencia de nombre "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" en el diccionario CTFA.

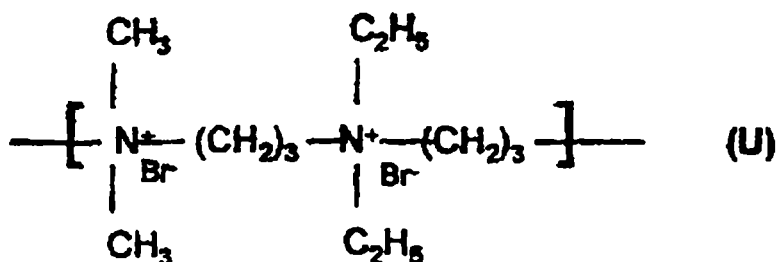
(14) Polímeros reticulados de sales de metacriloiloxialquil-(C₁-C₄) trialquil-(C₁-C₄)-amonio tales como los polímeros obtenidos por homopolimerización de metacrilato de dimetil-aminoetilo cuaternizado con cloruro de metilo, o por copolimerización de acrilamida con metacrilato de dimetil-aminoetilo cuaternizado con cloruro de metilo, en donde la homo- o copolimerización va seguida de una reticulación con un compuesto de saturación olefínica, en particular metileno bis-acrilamida. De forma más particular, se puede usar un copolímero reticulado de acrilamida/cloruro de metacriloiloxietil-trimetilamonio (20/80 en peso), bajo la forma de dispersión que contiene 50% en peso de dicho copolímero en aceite mineral. Esta dispersión se comercializa bajo el nombre "SALCARE[®] SC 92" por la compañía ALLIED COLLOIDS. Asimismo, se puede utilizar un homopolímero reticulado de cloruro de metacriloiloxialquil-trimetilamonio que contiene, aproximadamente, 50% en peso del homopolímero en un aceite mineral o en un éster líquido. Estas dispersiones se comercializan bajo los nombres "SALCARE[®] SC 95" y "SALCARE[®] SC 96" por la compañía ALLIED COLLOIDS.

Otros polímeros catiónicos utilizables en el marco de la invención son las polialquilen-iminas, en particular las polietilen-iminas, polímeros que contienen restos vinil-piridina o vinil-piridinio, condensados de poliaminas y epíclorhidrina, poliurilenos cuaternarios, y derivados de la quitina.

Entre todos los polímeros catiónicos que se pueden utilizar en el marco de la presente invención, se prefiere utilizar los polímeros de las familias (1), (9), (10), (11) y (14) y, de forma todavía más preferida, los polímeros con restos recurrentes de las fórmulas (W) y (U) siguientes:



y, en especial, aquéllos cuyo peso molecular, determinado por cromatografía de permeación sobre gel, está comprendido entre 9.500 y 9.900;



y, en especial, aquéllos cuyo peso molecular, determinado por cromatografía de permeación sobre gel, es de aproximadamente 1.200;

La concentración en polímero catiónico en la composición según la presente invención puede variar entre 0,01 y 10% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente 0,05 a 5% y, más preferentemente todavía, entre 0,1 y 3%.

Polímeros anfóteros

Los polímeros sustantivos anfóteros utilizables según la presente invención se pueden seleccionar entre los polímeros que comprenden restos K y M distribuidos estadísticamente en la cadena polímera, en donde K representa un resto

derivado de un monómero que comprende al menos un átomo de nitrógeno básico, y M representa un resto derivado de un monómero ácido que comprende uno o múltiples grupos carboxílicos o sulfónicos, o K y M pueden representar grupos derivados de monómeros bipolares de carboxi-betaínas o de sulfo-betaínas;

Asimismo, K y M pueden representar una cadena polímera catiónica que comprende grupos amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria, en la cual al menos uno de los grupos amina porta un grupo carboxílico o sulfónico, unido por medio de un radical hidrocarbonado, o K y M forman parte de una cadena de un polímero con resto etileno α,β -dicarboxílico, en donde uno de los grupos carboxílicos está dirigido a reaccionar con una poliamina que comprende uno o múltiples grupos amina primaria o secundaria.

Los polímeros anfóteros correspondientes a la definición anterior y más particularmente preferidos, se seleccionan entre los polímeros siguientes:

(1) Polímeros resultantes de la copolimerización de un monómero derivado de un compuesto vinílico portador de un grupo carboxílico tal como, más particularmente, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido alfa-cloroacrílico, y de un compuesto vinílico sustituido, que contiene al menos un átomo básico tal como, más particularmente, metacrilato y acrilato de dialquilamino-alquilo, dialquilaminoalquil-metacrilamida y acrilamida. Tales compuestos se describen en la patente estadounidense nº 3.836.537. Del mismo modo, se puede mencionar el copolímero de acrilato sódico/cloruro de acrilamidopropil trimetilamonio, comercializado bajo la denominación POLYQUART KE 3033 por la compañía HENKEL.

El compuesto vinílico sustituido, que contiene al menos un átomo básico, puede ser también una sal de dialquildialil-amonio tal como cloruro de dimetil-dialil-amonio. Los copolímeros de ácido acrílico y este último monómero se comercializan bajo la denominación MERQUAT 280, MERQUAT 295 y MERQUAT PLUS 3330 por la compañía CALGON.

(2) Polímeros que comprenden restos derivados:

a) de al menos un monómero seleccionado entre las acrilamidas o las metacrilamidas sustituidas en el nitrógeno con un radical alquilo;

b) de al menos un comonómero ácido que contiene uno o múltiples grupos carboxílicos reactivos, y

c) de al menos un comonómero básico tal como los ésteres con sustituyentes de amina primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria de los ácidos acrílico y metacrílico, y el producto de cuaternización del metacrilato de dimetilamino-etilo con sulfato de dimetilo o dietilo.

Las acrilamidas o metacrilamidas N-sustituidas más particularmente preferidas según la invención son los grupos cuyos radicales alquilo contienen 2 a 6 átomos de carbono y, más particularmente, N-etil-acrilamida, N-terc-butil-acrilamida, así como las correspondientes metacrilamidas.

Los comonómeros ácidos se seleccionan, de manera más particular, entre los ácidos acrílico, metacrílico, crotónico, itacónico, maleico, fumárico, así como los monoésteres de alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono del ácido o anhídrido maleico o fumárico.

Los comonómeros básicos preferidos son los metacrilatos de aminoetilo, de butil-aminoetilo, de N,N'-dimetil-aminoetilo, de N-terc-butil-aminoetilo.

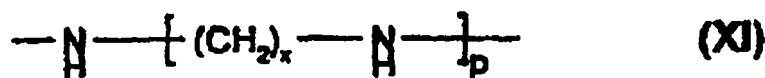
Se utilizan, en particular, los copolímeros cuya denominación CTFA (4ª edición, 1991) es copolímero de octil-acrilamida/acrilatos/metacrilato de butil-aminoetilo tales como los productos comercializados bajo la denominación AMPHOMER o LOVOCRYL 47 por la compañía NATIONAL STARCH.

(3) Poliamino-amidas reticuladas y alquiladas parcial o totalmente, derivadas de poliamino-amidas de la fórmula general:



en la cual R_{19} representa un radical divalente, derivado de un ácido dicarboxílico saturado, de un ácido alifático mono- o dicarboxílico de doble enlace etilénico, de un éster de un alcohol inferior que tiene 1 a 6 átomos de carbono de estos ácidos, o de un radical derivado de la adición de uno cualquier de dichos ácidos con una amina bis-primaria o bis-secundaria, y Z representa un radical de una polialquilen-poliamina bis-primaria, mono- o bis-secundaria, y que representa, preferentemente:

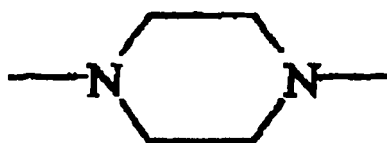
a) en proporciones de 60 a 100% en moles, el radical



en donde $x = 2$ y $p = 2$ ó 3 , o $x = 3$ y $p = 2$

en donde este radical deriva de la dietilen-triamina, de la trietilen-tetraamina o de la dipropilen-triamina;

b) en proporciones de 0 a 40% en moles, el radical (XI) anterior, en el cual $x = 2$ y $p = 1$, y que deriva de etilendiamina, o el radical derivado de la piperazina:

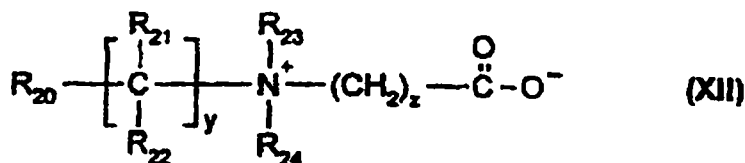


c) en proporciones de 0 a 20% en moles, el radical $\text{---NH---(CH}_2\text{)}_6\text{---NH---}$, derivado de hexameten-diamina, en donde estas poliamino-aminas están reticuladas por la adición de un agente de reticulación bifuncional seleccionado entre las epihalohidrinatas, diepóxidos, dianhidridos, derivados bis-insaturados, con una media de 0,025 a 0,35 moles de agente de reticulación por grupo amina de la poliamino-amida, y alquiladas por la acción del ácido acrílico, ácido cloroacético, o de una alcano-sultona o de sus sales.

Los ácidos carboxílicos saturados se seleccionan, preferentemente, entre ácidos que tienen 6 a 10 átomos de carbono, tales como ácido adípico, ácido trimetil-2,2,4-adípico y ácido trimetil-2,4,4-adípico, ácido tereftálico, ácidos con doble enlace etilénico tales como, por ejemplo, los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico.

Los alcanos sultonas utilizados en la alquilación son, preferentemente, propano o butano sultona, las sales de agentes de alquilación son, preferentemente, sales de sodio o de potasio.

(4) Polímeros que comprenden restos bipolares de la fórmula:

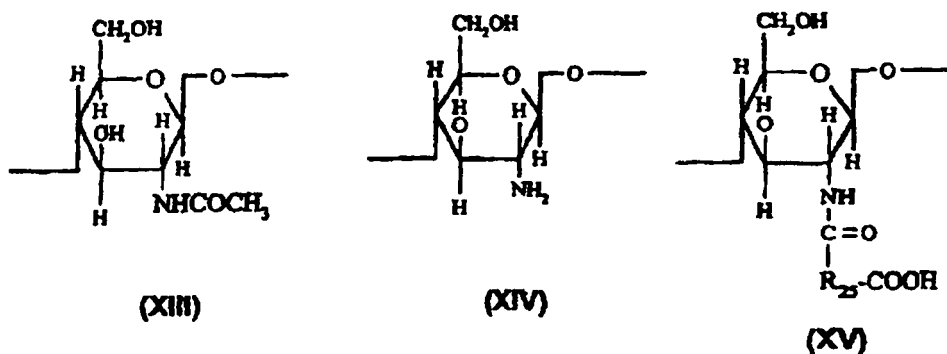


en la cual R_{20} significa un grupo insaturado polimerizable tal como un grupo acrilato, metacrilato, acrilamida o metacrilamida, y y y z representan un número entero de 1 a 3, R_{21} y R_{22} representan un átomo de hidrógeno, metilo, etilo o propilo, R_{23} y R_{24} representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, de manera que la suma de átomos de carbono en R_{23} y R_{24} no sea superior a 10.

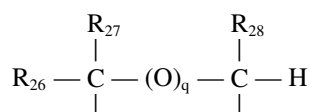
Los polímeros que comprenden estas unidades pueden comprender, igualmente, restos derivados de monómeros no bipolares tales como el acrilato o metacrilato dimetilico o de dietilamino-etilo, o los alquil-acilatos o metacrilatos, acrilamidas o metacrilamidas, o el acetato de vinilo.

Como ejemplo, se puede citar el copolímero de metacrilato de butilo/metacrilato de dimetil-carboximetil-amonio-etilo tal como el producto comercializado bajo la denominación DIAFORMER Z301 por la compañía SANDOZ.

(5) Polímeros derivados de la quitosana que se describen, en especial, en las patentes francesa N° 2137684 o US-3879376, que comprenden restos monómeros de las fórmulas (XIII), (XIV), (XV) siguientes reunidos sobre su cadena:



en donde el resto (XIII) se encuentra presente en proporciones comprendidas entre 0 y 30%, el resto (XIV) en proporciones comprendidas entre 5 y 50%, y el resto (XV) en proporciones comprendidas entre 30 y 90%, entendiéndose que el este resto (XV), R_{25} representa un radical de la fórmula:



en la cual, q representa cero o 1;

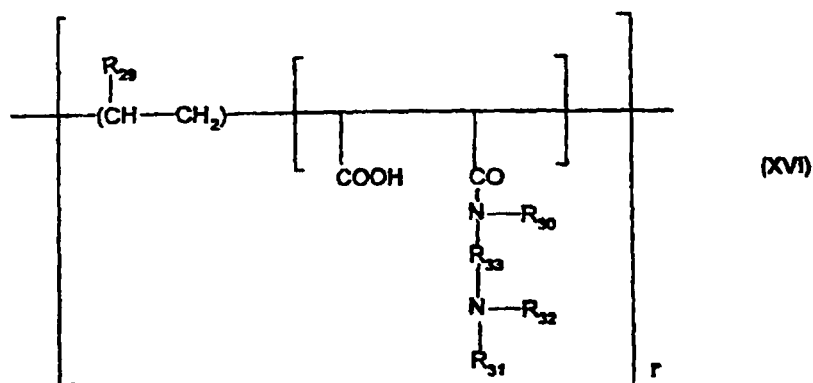
si $q = 0$, R_{26} , R_{27} y R_{28} , idénticos o diferentes, representan, cada uno, un átomo de hidrógeno, un resto metilo, hidroxilo, acetoxi o amino, un resto monoalquil-amino o un resto dialquil-amino eventualmente interrumpido por uno o múltiples átomos de nitrógeno y/o eventualmente sustituidos con uno o múltiples grupos amina, hidroxilo, carboxilo, alquil-tio, sulfónico, un resto alquil-tio en donde el grupo alquilo porta un resto amino, siendo al menos uno de los radicales R_{26} , R_{27} y R_{28} , en este caso, un átomo de hidrógeno;

o, si $q = 1$, R_{26} , R_{27} y R_{28} representan, cada uno, un átomo de hidrógeno, así como las sales formadas por estos compuestos con bases o ácidos.

Los polímeros de este tipo más especialmente preferidos comprenden 0 a 20% en peso de restos (XIII), 40 a 50% en peso de restos (XIV) y 40 a 50% en peso de restos (XV), en donde R_{25} representa el radical $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

(6) Polímeros derivados de la N-carboxi-alquilación de quitosana, tales como N-carboximetil-quitosana o N-carboxibutil-quitosana, comercializados bajo la denominación "EVALSAN" por la compañía JAN DEKKER.

(7) Polímeros de la fórmula general (XI) tales como los que se describen, por ejemplo, en la patente francesa 1.400.366:



en la cual, R_{29} representa un átomo de hidrógeno, un radical CH_3O , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, fenilo, R_{30} significa hidrógeno o un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo, R_{31} significa hidrógeno o un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo, R_{32} significa un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo o un radical de la fórmula: $R_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})_2$, en donde R_{33} representa un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, y en donde R_{31} tiene el significado mencionado anteriormente,

así como los homólogos superiores de estos radicales y que contienen hasta 6 átomos de carbono,

r es tal que el peso molecular se encuentra comprendido entre 500 y 6.000.000 y, preferentemente, entre 1.000 y 1.000.000.

(8) Polímeros anfóteros del tipo -D-X-D-X- seleccionados entre:

a) los polímeros obtenidos por la acción de ácido cloroacético o el cloroacetato sódico sobre los compuestos que comprenden al menos un resto de fórmula:



en donde D representa un radical



y X representa el símbolo E o E'; E o E', idénticos o diferentes, significan un radical bivalente que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada, que comprende hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, no sustituida o sustituida con grupos hidroxilo, y que puede comprender, adicionalmente, átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, 1 a 3 ciclos aromáticos y/o heterocíclicos; los átomos de oxígeno, nitrógeno y de azufre están presentes bajo la forma de grupos éter, tioéter, sulfóxido, sulfona, sulfonio, alquilamina, alquenil-amina, grupos hidroxilo, bencilamina, óxido de amina, amonio cuaternario, amida, imida, alcohol, éster y/o uretano;

b) polímeros de la fórmula:



en donde D representa un radical



y X significa el símbolo E o E' y, al menos, una vez E'; E tiene el significado indicado anteriormente, y E' es un radical bivalente, que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada, con hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, sustituida o no con uno o múltiples radicales hidroxilo y que comprende uno o múltiples átomos de nitrógeno, en donde el átomo de nitrógeno está sustituido con una cadena alquilo eventualmente interrumpida por un átomo de oxígeno, y que comprende obligatoriamente una o múltiples funciones carboxilo o una o múltiples funciones hidroxilo, y betainizadas por reacción con ácido cloroacético o cloroacetato de sosa.

(9) Copolímeros alquil-(C₁-C₅)-éter vinílico/anhídrido maleico, parcialmente modificado por semi-amidación con una N,N-dialquilamino-alquilamina tal como N,N-dimetilamino-propilamina, o por semi-esterificación con una N,N-dialcanolamina. Estos copolímeros pueden comprender, igualmente, otros comonómeros vinílicos adicionales tales como vinil-caprolactama.

Los polímeros anfóteros especialmente preferidos según la invención son los de la familia (1).

Según la invención, el o los polímeros sustantivos anfóteros pueden representar 0,01% a 10% en peso, preferentemente 0,05% a 5% en peso y, de forma todavía más preferida, 0,1% a 3% en peso del peso total de la composición.

Las composiciones según la invención comprenden, preferentemente, uno o múltiples tensioactivos.

El o los tensioactivos se pueden seleccionar indiferentemente, solos o mezclados, en el marco de tensioactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos, bipolares y catiónicos. En cualquier caso, los tensioactivos aniónicos serán diferentes de los sulfatos de alquilo (C₁₄-C₃₀) utilizados en la asociación anteriormente descrita.

El o los tensioactivos se seleccionan, preferentemente, entre los tensioactivos no iónicos.

Los tensioactivos convenientes para la puesta en práctica de la presente invención son, en especial, los siguientes:

(i) *Tensioactivo(s) aniónico(s)*

- 5 A modo de ejemplo de tensioactivos aniónicos utilizables, solos o mezclados, en el marco de la presente invención, se pueden mencionar en especial (relación no limitativa) las sales (en particular, sales alcalinas, en especial de sodio, sales de amonio, sales de aminas, sales de aminoalcoholes, o sales de magnesio) de los compuestos siguientes: alquil-sulfatos, alquilétersulfatos, alquilamido-étersulfatos, alquilaril-poliétersulfatos, monoglicéridos sulfatos; alquil-sulfonatos, alquil-fosfatos, alquilamido-sulfonatos, alquilaril-sulfonatos, α -olefino-sulfonatos, parafino-sulfonatos; alquil-(C₆-C₂₄)-sulfo-succinatos, alquil-(C₆-C₂₄)-éter-sulfo-succinatos, alquil-(C₆-C₂₄)-amido-sulfo-succinatos; alquil-(C₆-C₂₄)-sulfo-acetatos; acil-(C₆-C₂₄)-sarcosinatos y acil-(C₆-C₂₄)-glutamatos. Asimismo, se pueden utilizar los ésteres de alquil-(C₆-C₂₄)-poliglucósidos carboxílicos tales como alquil-glucósido citratos, alquil-poliglucósido tartrato y alquil-poliglucósido sulfo-succinatos, alquil-sulfo-succinatos; acil-isetionatos y N-acil-tauratos, en donde el radical alquilo o acilo de todos estos diferentes compuestos comprende, preferentemente, 12 a 20 átomos de carbono, y en donde el radical arilo representa, preferentemente, un grupo fenilo o bencilo. Entre los tensioactivos todavía utilizables se pueden citar, igualmente, las sales de ácidos grasos tales como las sales de los ácidos oleico, ricinoleico, palmítico, esteárico, ácidos de aceite de copra o aceite de copra hidrogenado; acil-lactilatos en donde el radical acilo comprende 8 a 20 átomos de carbono. Asimismo, se pueden utilizar los ácidos de alquil D galactosida urónicos y sus sales, los ácidos alquil-(C₆-C₂₄)-éter carboxílicos polioxialquilenados, los ácidos alquil-(C₆-C₂₄)-aril éter carboxílicos polioxialquilenados, los ácidos alquil-(C₆-C₂₄)-amido éter carboxílicos polioxialquilenados, y sus sales, en particular las que comprenden 2 a 50 grupos óxido de alquileo, en particular de etileno, y sus mezclas.

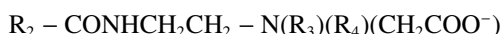
(ii) *Tensioactivo(s) no iónico(s)*

- 25 También los agentes tensioactivos no iónicos son compuestos en sí bien conocidos (véase, en especial, en este sentido "*Handbook of Surfactants*", de M.R. PORTER, ediciones Blackie & Son (Glasgow y Londres), 1991, págs. 116-178), y su naturaleza, en el marco de la presente invención, carece de carácter crítico. De esta forma, se les puede seleccionar especialmente entre (relación no limitativa) los alcoholes, alfa-dioles, alquil-fenoles polietoxilados, polipropoxilados, que tienen una cadena grasa que comprende, por ejemplo, 8 a 18 átomos de carbono, en donde el número de grupos óxido de etileno u óxido de propileno puede ir, en especial, de 2 a 50. Igualmente, se pueden citar los copolímeros de óxido de etileno y de propileno, los condensados de óxido de etileno y de propileno sobre alcoholes grasos; las amidas grasas polietoxiladas que tienen, preferentemente, 2 a 30 moles de óxido de etileno, las amidas grasas poligliceroladas que comprenden, en promedio, 1 a 5 grupos glicerol y, en particular, 1,5 a 4; los ésteres de ácidos grasos de sorbitano, oxietilenados que tienen 2 a 30 moles de óxido de etileno; ésteres de ácidos grasos de sacarosa, ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol, alquil-poliglucósidos, los derivados de N-alquil glucamina, óxidos de aminas tales como los óxidos de alquil-(C₁₀-C₁₄)-aminas, o los óxidos de N-acil-aminopropil-morfolina. Se observará que los alquil-poliglucósidos representan los tensioactivos no iónicos especialmente adecuados en el marco de la presente invención.

40 (iii) *Tensioactivo(s) anfótero(s) o bipolar(es)*

- Los agentes tensioactivos anfóteros o bipolares, cuya naturaleza carece de carácter crítico en el marco de la presente invención, pueden ser, en especial (relación no limitativa) derivados de aminas secundarias o terciarias alifáticas, en los cuales el radical alifático es una cadena lineal o ramificada que comprende 8 a 18 átomos de carbono, y que contiene al menos un grupo aniónico hidro-solubilizador (por ejemplo, carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato); se pueden citar incluso las alquil-(C₈-C₂₀)-betaínas, sulfo-betaínas, alquil-(C₈-C₂₀)-amido-alquil-(C₁-C₆)-betaínas, o las alquil-(C₈-C₂₀)-amido-alquil-(C₁-C₆)-sulfo-betaínas.

- Entre los derivados de aminas, se pueden citar los productos comercializados bajo la denominación MIRANOL, tales como los que se han descrito anteriormente en las patentes US-2.528.378 y US-2.781.354, y clasificadas en el diccionario CTFA, 3ª edición, 1982, bajo las denominaciones Anfo-carboxi-glicinatos y Anfo-carboxi-propionatos de las respectivas estructuras:



- 55 en la cual:

- R₂ significa un radical alquilo (C₅-C₂₀) lineal o ramificado, procedente, por ejemplo, de un ácido R₂-COOH presente en el aceite de copra hidrolizado, un radical heptilo, nonilo o undecilo, R₃ significa un grupo beta-hidroxietilo, y R₄ es un grupo carboximetilo; y



- 65 en la cual:

B representa -CH₂CH₂OX', C representa -(CH₂)_z-Y', con z = 1 ó 2, X' representa el grupo -CH₂-CH₂-COOH, o un átomo de hidrógeno

ES 2 266 759 T3

Y' significa -COOH o el radical -CH₂-CHOH-SO₃H

5 R₂' significa un radical alquilo (C₅-C₂₀), lineal o ramificado, saturado o no, de un ácido R₉-COOH presente, por ejemplo, en el aceite de copra o en el aceite de linaza hidrolizado, un radical alquilo, en especial (C₇), (C₉), (C₁₁) o (C₁₃), un radical alquilo (C₁₇) y su forma iso, un radical (C₁₇) insaturado.

10 Estos compuestos están clasificados en el diccionario CTFA, 5ª edición, 1993, bajo las denominaciones coco-anfo-diacetato disódico, lauro-anfo-diacetato disódico, capril-anfo-diacetato disódico, caprilo-anfo-diacetato disódico, coco-anfo-dipropionato disódico, lauro-anfo-dipropionato disódico, capril-anfo-dipropionato disódico, caprilo-anfo-dipropionato disódico, ácido lauro-anfo-dipropiónico, ácido coco-anfo-dipropiónico.

A modo de ejemplo, se puede citar el coco-anfo-diacetato comercializado bajo la denominación comercial MIRANOL[®] concentrado por la compañía RHODIA CHIMIE.

15 (iv) *Tensioactivos catiónicos*

Entre los tensioactivos catiónicos se pueden citar en particular (relación no limitativa): las sales de aminas grasas primarias, secundarias o terciarias, eventualmente polioxialquilenadas; las sales de amonio cuaternario tales como los cloruros o bromuros de tetraalquil-amonio, de alquil-amido-alquil-trialquil-amonio, de trialquil-bencil-amonio, 20 de trialquil-hidroalquil-amonio, o de alquil-piridinio; derivados de imidazolina; o los óxidos de aminas de carácter catiónico.

Las cantidades de agentes tensioactivos presentes en la composición según la invención pueden variar de 0,01 a 40% y, preferentemente, de 0,5 a 30% del peso total de la composición.

25 Las composiciones según la invención pueden contener, igualmente, otros agentes ajustadores de la reología no asociativos tales como espesantes celulósicos (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa...), goma guar y sus derivados (hidroxipropil-guar, ...), gomas de origen microbiano (goma xantana, goma de escleroglucano, ...), espesantes sintéticos tales como los homopolímeros reticulados de ácido acrílico o de ácido acrilamido-propanosulfónico.

Estos espesantes complementarios pueden representar 0,01 a 10% en peso del peso total de la composición.

35 El medio de la composición apropiado para la tinción es, preferentemente, un medio acuoso formado por agua y, de manera ventajosa, puede contener disolventes orgánicos cosméticamente aceptables y, más particularmente, alcoholes tales como alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol bencílico, alcohol fenil-etílico, o los polioles o éteres de polioles tales como, por ejemplo, éteres monometílico, monoetilico y monobutílico de etilenglicol, polipropilenglicol o sus éteres tales como, por ejemplo, éster monometílico de propilenglicol, butilenglicol, dipropilenglicol, así como los éteres alquílicos de dietilenglicol tales como, por ejemplo, éter monoetilico o éter monobutílico de dietilenglicol.

Los disolventes, en este caso, pueden estar presentes en concentraciones comprendidas entre aproximadamente 0,5 y 20% y, preferentemente, entre aproximadamente 2 y 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

45 La composición (A) puede comprender, adicionalmente, una cantidad eficaz de otros agentes conocidos, por otra parte, anteriormente en la coloración por oxidación tales como adyuvantes habituales tales como los secuestrantes tal como EDTA y ácido etidróico, filtros UV, ceras, siliconas volátiles o no, cíclicas, lineales o ramificadas, modificadas orgánicamente (en especial por grupos amina) o no, conservantes, ceramidas, pseudo-ceramidas, aceites vegetales, minerales o sintéticos, vitaminas o provitaminas tales como pantenol.

50 La citada composición puede comprender, asimismo, agentes reductores o antioxidantes. Éstos se pueden seleccionar, en particular, entre sulfito sódico, ácido tioglicólico, ácido tioláctico, bisulfito sódico, ácido dehidro-ascórbico, hidroquinona, 2-metil-hidroquinona, terc-butil-hidroquinona y el ácido homogentísico, que se encuentran generalmente presentes en cantidades que van desde aproximadamente 0,05 a 1,5% en peso con respecto al peso total de la composición.

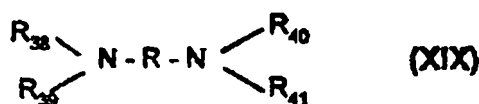
Evidentemente, el experto en la materia tenderá a seleccionar el o los compuestos complementarios eventuales anteriormente mencionados, de forma que las propiedades ventajosas unidas intrínsecamente a la composición de tinción según la invención no resulten alteradas, o sustancialmente alteradas, por la o las adiciones previstas.

60 En la composición lista para su empleo, o en la composición (B), el agente oxidante se selecciona, preferentemente, entre peróxido de urea, bromatos o ferricianuros de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos. La utilización de peróxido de hidrógeno es especialmente preferida. Este agente oxidante está ventajosamente formado por una solución de agua oxigenada cuyo título puede variar, más particularmente, aproximadamente de 1 a 40 volúmenes y, de forma todavía más preferida, aproximadamente de 5 a 40.

ES 2 266 759 T3

Del mismo modo, se puede utilizar como agente oxidante una o múltiples enzimas de oxi-reducción tales como las lacasas, peroxidasas y oxi-reductasas de 2 electrones (tales como la uricasa), en caso necesario en presencia de su correspondiente donador o cofactor.

- 5 El pH de la composición lista para usar y que se aplica a las fibras de queratina [composición resultante de la mezcla de la composición de tinción (A) y de la composición oxidante (B)] está comprendido, generalmente entre los valores de 4 y 11. Preferentemente, está comprendido entre 6 y 10, y se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes bien conocidos en el estado de la técnica de la tinción de fibras de queratina.
- 10 Entre los agentes alcalinizantes se pueden citar, a modo de ejemplo, amoniaco, carbonatos alcalinos, alcanolaminas tales como las mono-, di- y trietanolaminas así como sus derivados, las hidroxialquil-aminas, hidróxidos sódico o de potasio, y los compuestos de la siguiente fórmula (XIX):



- 20 en la cual R es un resto propileno eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo (C₁-C₄); R₃₈, R₃₉, R₄₀ y R₄₁, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo (C₁-C₄) o hidroxialquilo (C₁-C₄).

- 25 Los agentes acidificantes son, de manera clásica, por ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácidos carboxílicos tales como el ácido tartárico, ácido cítrico, ácido láctico o los ácidos sulfónicos.

- 30 El procedimiento de tinción según la invención consiste, preferentemente, en aplicar la composición lista para su empleo, a partir de las composiciones (A) y (B) anteriormente descritas, sobre las fibras de queratina secas o húmedas, y dejarla actuar durante un período variable de tiempo, preferentemente de 1 a 60 minutos y, más preferentemente, de 10 a 45 minutos, enjuagar las fibras y, a continuación, eventualmente, lavarlas con champú, volver a enjuagar, y secarlas.

- 35 Una variante de este procedimiento consiste en aplicar secuencialmente, de forma separada o simultánea sobre las fibras de queratina secas o húmedas, con un eventual enjuague intercalado, una composición descrita anteriormente y una composición que comprende un agente oxidante, y dejar actuar dichas composiciones durante un período variable de tiempo de 1 a 60 minutos, enjuagar, a continuación, las fibras, lavarlas después, eventualmente con champú, volver a enjuagarlas, y secarlas.

- 40 El siguiente ejemplo se dirige a ilustrar la invención.

Se ha preparado la composición siguiente (cantidades expresadas en porcentajes en peso):

45	Alcohol estearílico oxietilenado (2 OE)	4
	Alcohol estearílico oxietilenado (21 OE)	3
50	Alcohol cetil-estearílico	1
	Mezcla de miristato/palmitato/estearato de miristilo/cetilo/estearilo (comercializada bajo la denominación SPERMWAX VEGETAL por la compañía ROBECO)	1
55	Sulfato de alquilo C ₁₈ -C ₂₂ (producto comercializado bajo la denominación LANETTE por la compañía COGNIS)	1,5
60	Poliuretano catiónico de cadena grasa, obtenido por la condensación de 1,3-bis(isocianato-metil-ciclohexano), de N,N-dimetil-etanolamina cuaternizada con bromo-decano, de N,N-dimetil-etanolamina y de polioxietileno de peso molecular 10.000	1,5
	Éter de alquilo C ₁₂ de glicerol (1,5 mol)	2
	Merquat 100 en solución acuosa al 40%	4
65	Óxido de titanio	0,15

ES 2 266 759 T3

(Continuación)

5	Metabisulfito sódico	0,71
	EDTA (ácido etilendiamina tetraacético)	0,2
	Terc-butil hidroquinona	0,3
10	1,4-diamino-benceno	0,2
	Para-aminofenol	1,2
	1,3-dihidroxi-benceno	0,1
15	1-hidroxi-3-amino-benceno	0,2
	1-metil-2-hidroxi-4-b-hidroxietilamino-benceno	0,8
20	Monoetanolamina	1
	Amoniaco al 20% de NH ₃	11
	Perfume c.s.	
25	Agua desmineralizada c.s.p.	100

Esta composición se mezcla en el momento de su uso con una composición oxidante en forma de emulsión, que contiene como agente oxidante 7,5% de peróxido de hidrógeno, a razón de 1 parte en peso de la composición colorante por 1,5 partes en peso de la composición oxidante. La mezcla obtenida se aplica sobre mechones de cabellos naturales con 90% de canas, y se deja reposar durante 30 minutos. Después de enjuagar, lavar con champú y secar, se obtienen cabellos teñidos dentro de una tonalidad sostenida castaño claro rojo cobrizo.

REIVINDICACIONES

1. Composición para la tinción por oxidación de fibras de queratina, en particular de fibras de queratina humanas tales como el cabello, **caracterizada** porque comprende, en un medio apropiado para la tinción:

a) al menos un colorante de oxidación;

b) al menos un alcohol graso;

c) al menos un polímero de asociación, seleccionado entre polímeros de asociación aniónicos, catiónicos y anfóteros, y

d) al menos un sulfato de alquilo (C₁₄-C₃₀).

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el sulfato de alquilo (C₁₄-C₃₀) se selecciona entre el cetostearil-sulfato sódico y el miristil-sulfato sódico.

3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque el sulfato de alquilo (C₁₄-C₃₀) se encuentra presente en la composición en proporciones en peso comprendidas entre 0,1 y 10% y, preferentemente, entre 0,5 y 5% con respecto al peso total de la composición.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el polímero de asociación es un polímero de asociación aniónico de cadena grasa, que comprende al menos un resto hidrófilo y al menos un resto éter de alilo de cadena grasa.

5. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el resto hidrófilo es un monómero aniónico etilénicamente insaturado y, preferentemente, un ácido carboxílico vinílico.

6. Composición según la reivindicación 7, **caracterizada** porque el resto éter de alilo de cadena grasa es un monómero de la fórmula (I) siguiente:



en la cual R' significa H o CH₃, B significa el radical etilenoxi, n es cero o significa un número entero de 1 a 100, R significa un radical hidrocarbonado seleccionado entre los radicales alquilo, aril-alquilo, arilo, alquil-arilo, cicloalquilo, que comprenden 8 a 30 átomos de carbono, preferentemente 10 a 24 y, más particularmente, 12 a 18 átomos de carbono.

7. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el polímero de asociación aniónico de cadena grasa comprende al menos un resto hidrófilo de tipo ácido carboxílico olefinicamente insaturado, y al menos un resto hidrófobo de tipo éster de alquilo-(C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado.

8. Composición según la reivindicación 7, **caracterizada** porque el resto hidrófilo de tipo ácido carboxílico olefinicamente insaturado corresponde al monómero de la fórmula (II) siguiente:



en la cual R₁ significa H o CH₃ o C₂H₅, y en donde el resto hidrófobo de tipo éster de alquilo-(C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado corresponde al monómero de la fórmula (III) siguiente:



en la cual R₂ significa H o CH₃ o C₂H₅, R₃ representa un radical alquilo-(C₁₀-C₃₀) y, preferentemente, (C₁₂-C₂₂).

9. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el polímero de asociación de cadena grasa es un terpolímero de anhídrido maleico/α-olefina (C₃-C₃₈)/maleato de alquilo.

10. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el polímero de asociación de cadena grasa es un terpolímero acrílico que comprende:

a) aproximadamente 20% a 70% en peso de un ácido carboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado,

b) aproximadamente 20% a 80% en peso de un monómero α,β -monoetilénicamente insaturado no tensioactivo, diferente a (a),

c) aproximadamente 0,5% a 60% en peso de un mono-uretano no iónico, que es producto de la reacción de un tensioactivo monohídrico con un monoisocianato monoetilénicamente insaturado.

11. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el polímero de asociación de cadena grasa se selecciona entre los copolímeros que comprenden entre sus monómeros un ácido carboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado, y un éster de ácido carboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado y de un alcohol graso oxialquileno.

12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el polímero de asociación es un polímero catiónico que comprende al menos una cadena grasa, y seleccionado entre:

(i) celulosas cuaternizadas, modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa,

(ii) hidroxietilcelulosas cuaternizadas, modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa,

(iii) poliuretanos catiónicos,

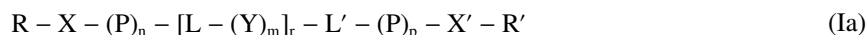
(iv) polivinil-lactamas catiónicas,

(v) el terpolímero acrílico formado por acrilatos, amino-(met)acrilatos e itaconato de alquilo (C_{10} - C_{30}) polioxietileno, con 20 moles de óxido de etileno.

13. Composición según la reivindicación 12, **caracterizada** porque los grupos alquilo de celulosas o de hidroxietilcelulosas cuaternizadas comprenden 8 a 30 átomos de carbono.

14. Composición según la reivindicación 12 ó 13, **caracterizada** porque el polímero anfífilo catiónico es una hidroxietilcelulosa cuaternizada, modificada por un grupo alquilo (C_{12}) o (C_{18}).

15. Composición según la reivindicación 14, **caracterizada** porque el poliuretano anfífilo catiónico es un polímero de la fórmula (Ia) siguiente:



en la cual:

R y R', idénticos o diferentes, significan un grupo hidrófobo o un átomo de hidrógeno;

X y X', idénticos o diferentes, significan un grupo que comprende una función amina, portadora o no de un grupo hidrófobo, o también el grupo L';

L, L' y L'', idénticos o diferentes, significan un grupo derivado de un diisocianato;

P y P', idénticos o diferentes, significan un grupo que comprende una función amina, portadora o no de un grupo hidrófobo;

Y significa un grupo hidrófilo;

r es un número entero comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 1 y 50 y, en particular, entre 1 y 25;

n, m y p representan, independientemente entre sí, entre 0 y 1000;

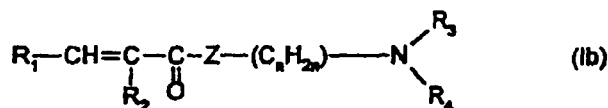
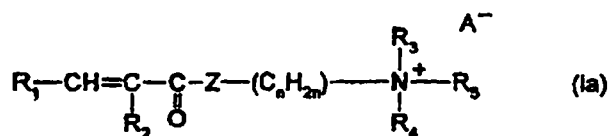
la molécula contiene al menos una función amina protonada o cuaternizada, y al menos un grupo hidrófobo.

16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el polímero anfótero comprende al menos una cadena grasa que tiene 8 a 30 átomos de carbono, y al menos un resto catiónico no cíclico.

17. Composición según la reivindicación 16, **caracterizada** porque el polímero anfótero comprende 1 a 20% en moles de monómero que comprende una cadena grasa, con respecto al número total de moles de monómeros.

18. Composición según la reivindicación 16 ó 17, **caracterizada** porque los polímeros anfóteros comprenden:

1) al menos un monómero de fórmula (Ia) o (Ib):



en las cuales R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, significan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, R_3 , R_4 y R_5 , idénticos o diferentes, significan un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 30 átomos de carbono,

Z significa un grupo NH o un átomo de oxígeno,

n es un número entero de 2 a 5,

A^- es un anión procedente de un ácido orgánico o mineral;

2) al menos un monómero de fórmula (II):



en la cual R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, significan un átomo de hidrógeno o un radical metilo; y

3) al menos un monómero de fórmula (III):



en la cual R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, significan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, X significa un átomo de oxígeno o de nitrógeno, y R_8 significa un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 30 átomos de carbono;

en donde al menos uno de los monómeros de fórmula (Ia), (Ib) o (III) comprende al menos una cadena grasa.

19. Composición según la reivindicación 18, **caracterizada** porque los monómeros de fórmulas (Ia) y (Ib) se seleccionan del grupo formado por metacrilato de dimetilamino-etilo, acrilato de dimetilamino-etilo, metacrilato de dietilamino-etilo, acrilato de dietilamino-etilo, metacrilato de dimetilamino-propilo, acrilato de dimetilamino-propilo, dimetilamino-propil-metacrilamida, dimetilamino-propil-acrilamida, eventualmente cuaternizados.

20. Composición según la reivindicación 18 ó 19, **caracterizada** porque el monómero de fórmula (Ia) se selecciona entre cloruro de acrilamido-propil trimetil-amonio y cloruro de metacrilamido-propil trimetil-amonio.

21. Composición según la reivindicación 18, **caracterizada** porque el monómero de fórmula (II) se selecciona del grupo formado por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, y ácido metil-2-crotónico.

22. Composición según la reivindicación 18, **caracterizada** porque el monómero de fórmula (III) se selecciona del grupo formado por acrilatos o metacrilatos de alquilo (C_{12} - C_{22}) y, preferentemente, (C_{16} - C_{18}).

23. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el o los polímeros de asociación se encuentran presentes en la composición en contenidos en peso comprendidos entre 0,05 y 10% y, todavía más preferentemente, entre 0,1 y 5% del peso total de la composición.

24. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizada** porque el polímero de asociación es un polímero de cadena grasa de tipo catiónico.

25. Composición según la reivindicación 24, **caracterizada** porque el polímero se selecciona entre los poliuretanos catiónicos.

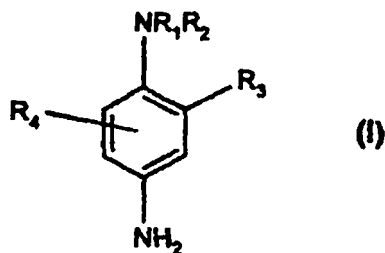
26. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la relación en peso del sulfato de alquilo (C_{14} - C_{30}) sobre el polímero de asociación está comprendida entre 0,1 y 10, más preferentemente entre 0,5 y 5.

27. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el colorante de oxidación se selecciona entre las bases de oxidación y/o los acopladores.

28. Composición según la reivindicación 27, **caracterizada** porque comprende al menos una base de oxidación.

29. Composición según la reivindicación 27 ó 28, **caracterizada** porque las bases de oxidación se seleccionan entre las orto- y para-fenilendiaminas, las bases dobles, los orto- y para-aminofenoles, las bases heterocíclicas, así como las sales de adición de estos compuestos con un ácido.

30. Composición según la reivindicación 29, **caracterizada** porque las para-fenilendiaminas se seleccionan entre los compuestos de la fórmula (I) siguiente:



en la cual:

- R₁ significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo (C₁-C₄), monohidroxi-alquilo (C₁-C₄), polihidroxi-alquilo (C₂-C₄), alcoxi-(C₁-C₄)-alquilo-(C₁-C₄), alquilo (C₁-C₄) sustituido con un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-aminofenilo;

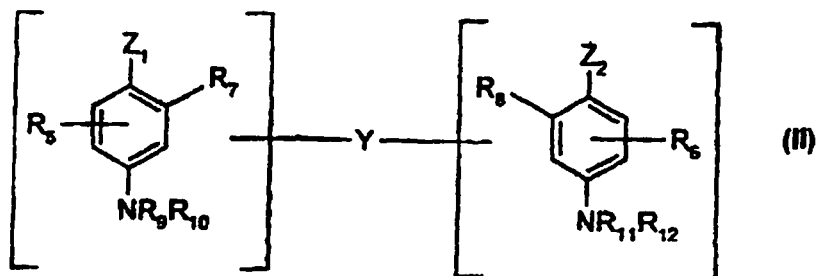
- R₂ significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo (C₁-C₄), monohidroxi-alquilo (C₁-C₄) o polihidroxi-alquilo (C₂-C₄), alcoxi-(C₁-C₄)-alquilo-(C₁-C₄), o alquilo (C₁-C₄) sustituido con un grupo nitrogenado;

R₁ y R₂ pueden formar, igualmente, con el átomo de nitrógeno que los porta un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 enlaces, eventualmente sustituido con uno o múltiples grupos alquilo, hidroxi o ureido;

- R₃ significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, un radical alquilo (C₁-C₄), sulfo, carboxi, monohidroxi-alquilo (C₁-C₄) o hidroxialcoxi (C₁-C₄), acetilamino-alcoxi (C₁-C₄), mesilamino-alcoxi (C₁-C₄), o carbamoilamino-alcoxi (C₁-C₄),

- R₄ significa un átomo de hidrógeno, de halógeno o un radical alquilo (C₁-C₄).

31. Composición según la reivindicación 29, **caracterizada** porque las bases dobles se seleccionan entre compuestos de la estructura (II) siguiente:



- Z₁ y Z₂, idénticos o diferentes, significan un radical hidroxilo o -NH₂ que puede estar sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), o por un puente de enlace Y,

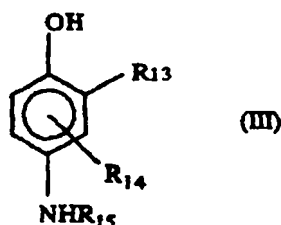
- el puente de enlace Y significa una cadena de alquileo que comprende 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada, que puede estar interrumpida o terminada por uno o múltiples grupos nitrogenados y/o por uno o múltiples heteroátomos y, eventualmente, sustituido con uno o múltiples radicales hidroxilo o alcoxi (C₁-C₆);

- R₅ y R₆ significan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo (C₁-C₄), monohidroxi-alquilo (C₁-C₄), polihidroxi-alquilo (C₂-C₄), aminoalquilo (C₁-C₄), o un puente de enlace Y;

- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} y R_{12} , idénticos o diferentes, significan un átomo de hidrógeno, un puente de enlace Y, o un radical alquilo (C_1 - C_4);

en donde se entiende que los compuestos de la fórmula (II) no comprenden más que un único puente de enlace Y por molécula.

32. Composición según la reivindicación 29, **caracterizada** porque los para-aminofenoles se seleccionan entre compuestos de la estructura (III) siguiente:



en la cual:

R_{13} significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como flúor, un radical alquilo (C_1 - C_4), monohidroxi-alquilo (C_1 - C_4), alcoxi-(C_1 - C_4)-alquilo-(C_1 - C_4), o aminoalquilo (C_1 - C_4), o hidroxialquilo-(C_1 - C_4)-aminoalquilo-(C_1 - C_4).

R_{14} significa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno tal como flúor, un radical alquilo (C_1 - C_4), monohidroxi-alquilo (C_1 - C_4), polihidroxi-alquilo (C_2 - C_4), aminoalquilo (C_1 - C_4), ciano-alquilo (C_1 - C_4), o alcoxi-(C_1 - C_4)-alquilo-(C_1 - C_4).

R_{15} significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1 - C_4 .

33. Composición según la reivindicación 29, **caracterizada** porque las bases heterocíclicas se seleccionan entre derivados piridínicos, derivados pirimidínicos, derivados pirazólicos.

34. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 33, **caracterizada** porque las bases de oxidación representan 0,0005 a 12% y, preferentemente, 0,005 a 8% en peso del peso total de la composición.

35. Composición según la reivindicación 27, **caracterizada** porque los acopladores se seleccionan entre meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores heterocíclicos, y las sales de adición de estos compuestos con un ácido.

36. Composición según la reivindicación 27 ó 35, **caracterizada** porque los acopladores representan 0,0001 a 10% y, preferentemente, 0,005 a 5% en peso del peso total de la composición.

37. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 36, **caracterizada** porque las sales de adición con un ácido de los colorantes de oxidación se seleccionan entre los hidroccloruros, hidrobromuros, sulfatos, tartratos, lactatos, y acetatos.

38. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende, adicionalmente, colorantes directos.

39. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el alcohol graso está oxialquilenado o glicerolado.

40. Composición según la reivindicación 39, **caracterizada** porque el o los alcoholes grasos oxialquilenados son lineales o ramificados, saturados o insaturados, y comprenden 10 a 20 átomos de carbono, y 2 a 40 grupos óxido de etileno.

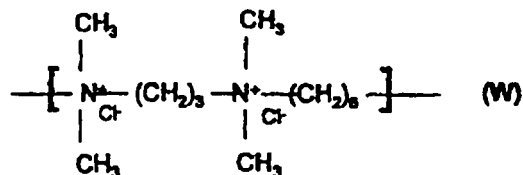
41. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 39, **caracterizada** porque el o los alcoholes grasos glicerolados son lineales o ramificados, saturados o insaturados, y comprenden 8 a 40 átomos de carbono, y 1 a 30 grupos glicerol.

42. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el o los alcoholes grasos representan 0,05 a 30% y, preferentemente, 0,5 a 20% en peso del peso total de la composición.

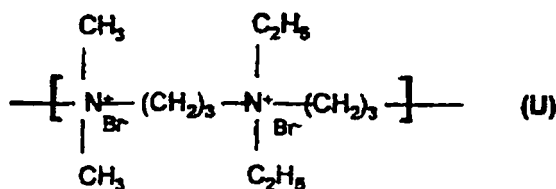
43. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la composición contiene, adicionalmente, al menos un polímero sustantivo anfótero o catiónico diferente de los definidos en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

44. Composición según la reivindicación 43, **caracterizada** porque el polímero sustantivo es el homopolímero de cloruro de dimetil-dialil-amonio.

45. Composición según la reivindicación 43, **caracterizada** porque el polímero sustantivo es un polímero con restos recurrentes de la fórmula (W) siguiente:



46. Composición según la reivindicación 43, **caracterizada** porque el polímero sustantivo es un polímero con restos recurrentes de la fórmula (U) siguiente:



47. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 43 a 46, **caracterizada** porque el o los polímeros sustantivos catiónicos o anfóteros representan 0,01 a 10%, preferentemente 0,05 a 5% y, de forma todavía más preferida, 0,1 a 3% del peso total de la composición.

48. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende al menos un tensioactivo seleccionado entre tensioactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos, bipolares, y catiónicos.

49. Composición según la reivindicación 48, **caracterizada** porque el tensioactivo es no iónico.

50. Composición según la reivindicación 48 ó 49, **caracterizada** porque los tensioactivos representan 0,01 a 40% y, preferentemente, 0,5 a 30% en peso del peso total de la composición.

51. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende al menos un espesante complementario.

52. Composición según la reivindicación 51, **caracterizada** porque el espesante complementario es un espesante celulósico, un derivado de goma guar, una goma de origen microbiano, un espesante sintético.

53. Composición según la reivindicación 51 ó 52, **caracterizada** porque el o los espesantes complementarios representan 0,01 a 10% en peso del peso total de la composición.

54. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende, adicionalmente, al menos un agente reductor en cantidades que van de 0,05 a 1,5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

55. Composición lista para su empleo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende, adicionalmente, un agente oxidante.

56. Composición según la reivindicación 55, **caracterizada** porque el agente oxidante se selecciona entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos o ferricianuros de metales alcalinos, persales, enzimas de óxido-reducción con, eventualmente, su donador o cofactor correspondiente.

57. Composición según la reivindicación 55, **caracterizada** porque el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

58. Composición según la reivindicación 57, **caracterizada** porque el agente oxidante es una solución de agua oxigenada cuyo título varía de 1 a 40 volúmenes.

59. Composición según la reivindicación 58, **caracterizada** porque posee un pH que va de 4 a 11.