

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-189747  
(P2004-189747A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>A61K 7/13  
D06P 3/08

F 1

A61K 7/13  
D06P 3/08

テーマコード(参考)

4C083  
4H057

審査請求 未請求 請求項の数 72 O L 外国語出願 (全 135 頁)

(21) 出願番号 特願2003-436370 (P2003-436370)  
 (22) 出願日 平成15年12月8日 (2003.12.8)  
 (31) 優先権主張番号 0215471  
 (32) 優先日 平成14年12月6日 (2002.12.6)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 391023932  
 ロレアル  
 L O R E A L  
 フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 穎男  
 (74) 代理人 100084009  
 弁理士 小川 信夫  
 (74) 代理人 100084663  
 弁理士 箱田 篤  
 (74) 代理人 100093300  
 弁理士 浅井 賢治  
 (74) 代理人 100114007  
 弁理士 平山 孝二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オキシアルキレン化していない脂肪アルコール、酸化染料、会合性ポリマー、脂肪酸エステル及び／又は金属酸化物を含む、ケラチン繊維の酸化染色組成物

## (57) 【要約】

【課題】 カチオン性ポリマーを含む安定な酸化染料組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明は、染色に適する媒体中に組成物が以下を含むことを特徴とする、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、例えば毛髪を酸化染色する組成物に関する：

- a ) 少なくとも一つの酸化染料、
- b ) 少なくとも一つの脂肪アルコール、
- c ) 少なくとも一つの会合性ポリマー、及び
- d ) 少なくとも一つの脂肪酸エステル及び／又は金属酸化物。

本酸化染料組成物が満足すべきコンシステンシーを有し、かつ脂肪アルコールの含量を高めるか又は架橋ポリアクリル酸型の他の増粘剤を使用することなく長期間にわたって安定な粘度を有する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

組成物が染色に適する媒体中に以下を含むことを特徴とする、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、例えば毛髪を酸化染色する組成物：

- a) 少なくとも一つの酸化染料、
- b) 少なくとも一つの脂肪アルコール、
- c) 少なくとも一つの会合性ポリマー、及び
- d) 少なくとも一つの脂肪酸エステル及び／又は少なくとも一つの金属酸化物。

## 【請求項 2】

脂肪酸エステルを、8～30の炭素原子を含む直鎖又は分岐した、飽和又は不飽和のモノ酸又はジ酸と、2～100の炭素原子及び1～30のヒドロキシル基を含む飽和又は不飽和の、直鎖の、分岐した又は環状のモノアルコール又はポリオールとの反応から得られたモノエステル、ジエステル及びトリエステルから選択することを特徴とする、請求項1に記載の組成物。 10

## 【請求項 3】

酸をステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、オレイン酸及びミリスチン酸から選択することを特徴とする、請求項2に記載の組成物。

## 【請求項 4】

モノアルコール又はポリオールを、エタノール、イソプロパノール、イソオクタノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グルコース、メチルグルコース、ソルビトール、ソルビトール無水物及びペンタエリスリトールから選択することを特徴とする、請求項2に記載の組成物。 20

## 【請求項 5】

モノアルコール又はポリオールがオキシアルキレン化していることを特徴とする、請求項2に記載の組成物。

## 【請求項 6】

モノアルコール又はポリオールがオキシエチレン化していることを特徴とする、請求項2に記載の組成物。

## 【請求項 7】

エステルを以下から選択することを特徴とする、請求項1又は2に記載の組成物：イソプロピルミリステート、ステアリルステアレート、エチレングリコールモノステアレート又はジステアレート、ポリエチレングリコールモノステアレート又はジステアレート、ソルビタンモノパルミテート、グリセリルイソステアレート、プロピレングリコールジペラルゴネット、2-エチルヘキシルパルミテート、ソルビタントリステアレート、ジ(2-エチルヘキシル)セバセート及びグリセリルトリヒドロキシステアレート。 30

## 【請求項 8】

金属酸化物をアルミニウム、亜鉛、マグネシウム及びチタンの酸化物から選択することを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 9】

金属酸化物をチタン酸化物及び雲母-チタンハイブリッド化合物から選択することを特徴とする、請求項8に記載の組成物。 40

## 【請求項 10】

チタン酸化物が被覆されていることを特徴とする、請求項9に記載の組成物。

## 【請求項 11】

チタン酸化物が被覆されていないことを特徴とする、請求項9に記載の組成物。

## 【請求項 12】

脂肪酸エステル及び／又は金属酸化物が、組成物の全質量の0.2質量%～10質量%、好ましくは0.5質量%～5質量%の質量比率で存在することを特徴とする、先の請求項1ないし11のいずれか1項に記載の組成物。

## 【請求項 1 3】

会合性ポリマーをノニオン性、アニオン性、カチオン性及び両性会合性ポリマーから選択することを特徴とする、先の請求項 1 ないし 1 2 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 1 4】

会合性ポリマーが、少なくとも一つの親水性単位と少なくとも一つの脂肪鎖アリルエーテル単位を含む脂肪鎖アニオン性会合性ポリマーであることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の組成物。

## 【請求項 1 5】

親水性単位がエチレン系の不飽和アニオン性モノマー、好ましくはビニルカルボン酸であることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の組成物。

## 【請求項 1 6】

脂肪鎖アリルエーテル単位が以下の式 (I) のモノマーであることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の組成物：



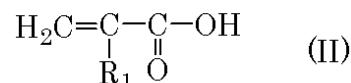
式中、R'はH又はCH<sub>3</sub>を意味し、Bはエチレンオキシ基を意味し、nは0又は1~100の範囲の整数を意味し、Rは8~30の炭素原子、好ましくは10~24の炭素原子、さらに好ましくは12~18の炭素原子を含むアルキル、アリールアルキル、アリール、アルキルアリール及びシクロアルキル基から選択する炭化水素を主体とする基を意味する。

## 【請求項 1 7】

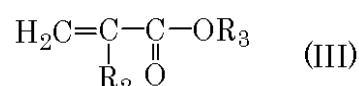
脂肪鎖アニオン性会合性ポリマーが、不飽和オレフィン系カルボン酸型の少なくとも一つの親水性単位、及び不飽和カルボン酸(C<sub>10</sub>~C<sub>30</sub>)アルキルエステル型の少なくとも一つの疎水性単位を含むことを特徴とする、請求項 1 4 に記載の組成物。

## 【請求項 1 8】

不飽和オレフィン系カルボン酸型の親水性単位が以下の式 (II) のモノマーに対応し：



式中、R<sub>1</sub>はH又はCH<sub>3</sub>又はC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を意味し、かつ不飽和カルボン酸(C<sub>10</sub>~C<sub>30</sub>)アルキルエステル型の疎水性単位が以下の式 (III) のモノマーに対応することを特徴とする、請求項 1 7 に記載の組成物：



式中、R<sub>2</sub>はH又はCH<sub>3</sub>又はC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を意味し、R<sub>3</sub>はC<sub>10</sub>~C<sub>30</sub>、好ましくはC<sub>12</sub>~C<sub>2</sub>アルキル基を意味する。

## 【請求項 1 9】

脂肪鎖会合性ポリマーが無水マレイン酸/C<sub>30</sub>~C<sub>38</sub>-オレフィン/アルキルマレートターポリマーであることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の組成物。

## 【請求項 2 0】

脂肪鎖会合性ポリマーが以下を含むアクリル系ターポリマーであることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の組成物：

(a) 約20質量%~70質量%の，-モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸、  
(b) 約20質量%~80質量%の(a)以外の，-モノエチレン系不飽和を含む非-界面活性剤モノマー、

(c) 約0.5質量%~60質量%のモノエチレン系不飽和を含むモノイソシアナート 50

とモノヒドリック界面活性剤との反応により得られた生成物であるノニオン性モノウレタン。

【請求項 2 1】

脂肪鎖会合性ポリマーを、モノマー中に、-モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸及び、-モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸とオキシアルキレン化した脂肪アルコールとのエステルを含むコポリマーから選択することを特徴とする、請求項 1 4 に記載の組成物。

【請求項 2 2】

ノニオン性脂肪鎖会合性ポリマーを以下から成る群から選択することを特徴とする、請求項 1 4 に記載の組成物 :

- (1) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性したセルロース ;
- (2) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性したヒドロキシプロピルグア ;
- (3) ポリオキシエチレン化した種類の親水性ブロックと脂肪族配列単独及び / 又は脂環式配列及び / 又は芳香族配列である疎水性ブロックの両者を鎖中に含むポリウレタンポリエーテル ;
- (4) ビニルピロリドンと脂肪鎖疎水性モノマーのコポリマー ;
- (5) C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルメタクリレート又はアクリレートと少なくとも一つの脂肪鎖を含む両親媒性モノマーのコポリマー ;
- (6) 親水性メタクリレート又はアクリレートと少なくとも一つの脂肪鎖を含む疎水性モノマーとのコポリマー ;
- (7) 少なくとも一つの脂肪鎖を含むアミノプラスチック骨格を有するポリマー。

【請求項 2 3】

ポリウレタンポリエーテルが親水性ブロックで分離された 8 ~ 30 の炭素原子を有する少なくとも二つの炭化水素を主体とする親油性鎖を含み、該炭化水素を主体とする鎖が側鎖又は親水性ブロックの末端における鎖であることを特徴とする、請求項 2 2 に記載の組成物。

【請求項 2 4】

ポリウレタンポリエーテルが多ブロック、好ましくはトリブロックの形態にあることを特徴とする、請求項 2 2 に記載の組成物。

【請求項 2 5】

会合性ポリマーが少なくとも一つの脂肪鎖を含み、かつ以下から選択するカチオン性ポリマーであることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の組成物 :

- (i) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性した 4 級化セルロース、
- (ii) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性した 4 級化ヒドロキシエチルセルロース、
- (iii) カチオン性ポリウレタン、
- (iv) カチオン性ポリビニルラクタム、
- (v) アクリレート、アミノ(メタ)アクリレート及び C<sub>10</sub> ~ C<sub>30</sub> アルキルイタコネートから成り、20 モルのエチレンオキシドでポリオキシエチレン化されたアクリル系ターポリマー。

【請求項 2 6】

4 級化セルロース又はヒドロキシエチルセルロースのアルキル基が 8 ~ 30 の炭素原子を含むことを特徴とする、請求項 1 6 に記載の組成物。

【請求項 2 7】

カチオン性両親媒性ポリマーが C<sub>12</sub> 又は C<sub>18</sub> アルキル基で変性した 4 級化ヒドロキシエチルセルロースであることを特徴とする、請求項 2 5 又は 2 6 に記載の組成物。

【請求項 2 8】

カチオン性両親媒性ポリウレタンが以下の式 (I a) のポリマーであることを特徴とする、請求項 2 5 に記載の組成物 :

$$R - X - (P)_n - [L - (Y)_m]_r - L' - (P')_p - X' - R' \quad (I a)$$

式中 :

10

20

30

40

50

R 及び R' は、同一又は異なってもよく、疎水性基又は水素原子を表し；  
 X 及び X' は、同一又は異なってもよく、任意に疎水性基を有してもよいアミン官能基を含む基、又は基 L" を表し；  
 L、L' 及び L" は、同一又は異なってもよく、ジイソシアナートから誘導する基を表し；  
 P 及び P' は、同一又は異なってもよく、任意に疎水性基を有してもよいアミン官能基を含む基を表し；

Y は親水性基を表し；

r は 1 ~ 100、好ましくは 1 ~ 50、特に 1 ~ 25 の整数であり；

n、m 及び p はそれぞれ、相互に独立に、0 ~ 1000 の量であり；

10

分子は少なくとも一つのプロトン化したか又は4級化したアミン官能基及び少なくとも一つの疎水性基を含む。

【請求項 29】

両性ポリマーが 8 ~ 30 の炭素原子を有する少なくとも一つの脂肪鎖及び少なくとも一つの非環状カチオン性単位を含むことを特徴とする、請求項 13 に記載の組成物。

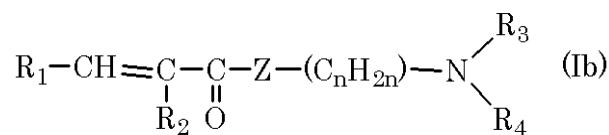
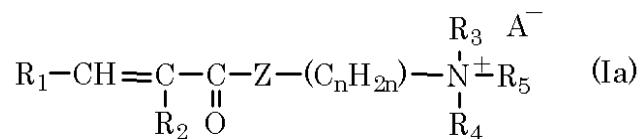
【請求項 30】

両性ポリマーがモノマーの総モル数に対して 1 ~ 20 モル% の脂肪鎖を含むモノマーを含むことを特徴とする、請求項 29 に記載の組成物。

【請求項 31】

両性ポリマーが以下を含むことを特徴とする、請求項 29 又は 30 に記載の組成物：

1) 式 (Ia) 又は (Ib) の少なくとも一つのモノマー：



30

式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は、同一又は異なってもよく、1 ~ 30 の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキル基を表し、

Z は NH 基又は酸素原子を表し、

n は 2 ~ 5 の整数であり、

A<sup>-</sup> は有機又は無機酸から誘導したアニオンである；

2) 少なくとも一つの式 (II) のモノマー



40

式中、R<sub>6</sub> 及び R<sub>7</sub> は、同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し；及び

3) 少なくとも一つの式 (III) のモノマー：



式中、R<sub>6</sub> 及び R<sub>7</sub> は、同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、X は酸素又は窒素原子を意味し、かつ R<sub>8</sub> は 1 ~ 30 の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキル基を意味し；

式 (Ia)、(Ib) 又は (III) の少なくとも一つのモノマーは少なくとも一つの脂肪鎖を含む。

【請求項 32】

50

式(Ⅰa)及び(Ⅰb)のモノマーを以下から成る群から選択することを特徴とする請求項31に記載の組成物：ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、これらのモノマーは任意に4級化されていてもよい。

## 【請求項33】

式(Ⅰa)のモノマーをアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド及びメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドから選択することを特徴とする、請求項31又は32に記載の組成物。

10

## 【請求項34】

式(Ⅱ)のモノマーをアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及び2-メチルクロトン酸から成る群から選択することを特徴とする、請求項31に記載の組成物。

## 【請求項35】

式(Ⅲ)のモノマーをC<sub>12</sub>～C<sub>22</sub>、好ましくはC<sub>16</sub>～C<sub>18</sub>アルキルアクリレート又はメタクリレートから成る群から選択することを特徴とする、請求項31に記載の組成物。

## 【請求項36】

一又は複数の会合性ポリマーが組成物中に質量で、組成物の全質量の0.05質量%～1.0質量%、より好ましくは0.1質量%～5質量%存在することを特徴とする、先の請求項1ないし35のいずれか1項に記載の組成物。

20

## 【請求項37】

会合性ポリマーがカチオン型の脂肪鎖ポリマーであることを特徴とする、請求項1ないし13のいずれか1項に記載の組成物。

## 【請求項38】

ポリマーをカチオン性ポリウレタンから選択することを特徴とする、請求項37に記載の組成物。

## 【請求項39】

脂肪酸エステル及び/又は金属酸化物の会合性ポリマーに対する質量比が0.1～1.0、好ましくは0.5～5であることを特徴とする、先の請求項1ないし38のいずれか1項に記載の組成物。

30

## 【請求項40】

酸化染料を、酸化塩基及び/又はカプラーから選択することを特徴とする、先の請求項1ないし39のいずれか1項に記載の組成物。

## 【請求項41】

組成物が少なくとも一つの酸化塩基を含むことを特徴とする、請求項40に記載の組成物。

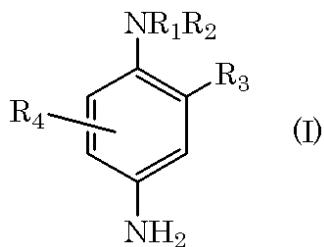
## 【請求項42】

酸化塩基をオルト-及びパラ-フェニレンジアミン、二重塩基、オルト-及びパラ-アミノフェノール及びヘテロ環式塩基、及びこれらの化合物の酸との付加塩から選択することを特徴とする、請求項40又は41に記載の組成物。

40

## 【請求項43】

パラ-フェニレンジアミンを以下の式(Ⅰ)の化合物から選択することを特徴とする、請求項42に記載の組成物：

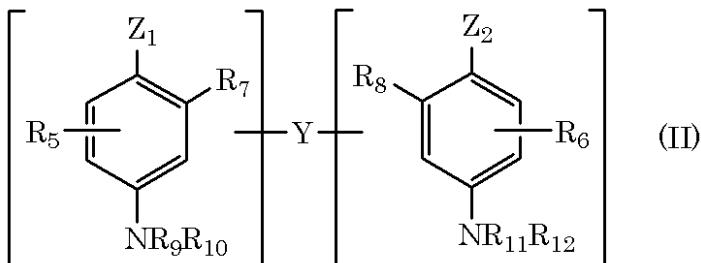


式中：

- R<sub>1</sub>は水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル基、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基又は窒素含有基、フェニル基又は4'-アミノフェニル基で置換されたC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基を表し； 10
- R<sub>2</sub>は水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル基、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基又は窒素含有基で置換されたC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基を表し；
- R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はさらにこれらが有する窒素原子と共に5-又は6-員の窒素含有ヘテロ環を形成し、該環は任意に一又は複数のアルキル、ヒドロキシル又はウレイド基で置換されていてもよく；
- R<sub>3</sub>は水素原子、ハロゲン原子、例えは塩素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、スルホ基、カルボキシル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ヒドロキシアルコキシ基、アセチルアミノ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ基、メシリルアミノ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ基又はカルバモイルアミノ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ基を表し； 20
- R<sub>4</sub>は水素原子又はハロゲン原子又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基を表す。

【請求項 4 4】

二重塩基を以下の構造(II)の化合物から選択することを特徴とする、請求項42に記載の組成物：



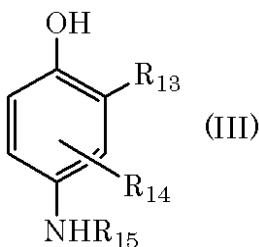
式中：

- Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は、同一又は異なってもよく、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基又は結合手Yで置換されていてもよいヒドロキシル基又は-NH<sub>2</sub>基を表し； 30
- 結合手Yは1～14の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキレン鎖を表し、該鎖は、一又は複数の窒素含有基及び/又は一又は複数のヘテロ原子、例えは酸素、硫黄又は窒素原子によって中断されてもよく、又はそれらが末端であってもよく、かつ任意に一又は複数のヒドロキシル又はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルコキシ基で置換されていてもよく；
- R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は水素原子又はハロゲン原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アミノアルキル基又は結合手Yを表し；
- R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、同一又は異なってもよく、水素原子、結合手Y又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基を表し；

式(II)の化合物は分子当たり唯一の結合手Yを含むことが理解される。 50

## 【請求項 4 5】

パラ - アミノフェノールを以下の構造 (III) の化合物から選択することを特徴とする、請求項 4 2 に記載の組成物：



10

式中：

$R_{13}$  は水素原子、ハロゲン原子、例えはフッ素、又は  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、 $C_1 \sim C_4$  モノヒドロキシアルキル基、( $C_1 \sim C_4$ ) アルコキシ ( $C_1 \sim C_4$ ) アルキル基、 $C_1 \sim C_4$  アミノアルキル基又はヒドロキシ ( $C_1 \sim C_4$ ) アルキルアミノ ( $C_1 \sim C_4$ ) アルキル基を表し、

$R_{14}$  は水素原子、ハロゲン原子、例えはフッ素、又は  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、 $C_1 \sim C_4$  モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 \sim C_4$  ポリヒドロキシアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  アミノアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  シアノアルキル基又は ( $C_1 \sim C_4$ ) アルコキシ ( $C_1 \sim C_4$ ) アルキル基を表し、

$R_{15}$  は水素原子又は  $C_1 \sim C_4$  アルキル基を表す。

## 【請求項 4 6】

ヘテロ環塩基をピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体から選択することを特徴とする、請求項 4 2 に記載の組成物。

## 【請求項 4 7】

酸化塩基が組成物の全質量に対して 0.0005 質量 % ~ 1.2 質量 %、好ましくは 0.005 質量 % ~ 8 質量 % 存在することを特徴とする、請求項 4 0 ないし 4 6 に記載の組成物。

## 【請求項 4 8】

カプラーをメタ - フェニレンジアミン、メタ - アミノフェノール、メタ - ジフェノール及びヘテロ環カプラー、及びこれらの化合物の酸との付加塩から選択することを特徴とする、請求項 4 0 に記載の組成物。

## 【請求項 4 9】

カプラーが組成物の全質量に対して 0.0001 質量 % ~ 1.0 質量 %、好ましくは 0.005 質量 % ~ 5 質量 % 存在することを特徴とする、請求項 4 0 又は 4 8 に記載の組成物。

## 【請求項 5 0】

酸化染料の酸との付加塩をヒドロクロリド、ヒドロブロミド、スルフェート、タータレート、ラクテート及びアセテートから選択することを特徴とする、請求項 4 0 ないし 4 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 5 1】

組成物がさらに直接染料を含むことを特徴とする、先の請求項 1 ないし 5 0 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 5 2】

脂肪アルコールがオキシアルキレン化され又はグリセロール化されていることを特徴とする、先の請求項 1 ないし 5 1 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 5 3】

オキシアルキレン化した脂肪アルコール又はアルコールが、直鎖又は分岐した、飽和又は不飽和で 10 ~ 20 の炭素原子を含みかつ 2 ~ 40 のエチレンオキシド基を含むことを

30

40

50

特徴とする、請求項 5 2 に記載の組成物。

【請求項 5 4】

グリセロール化した脂肪アルコール又はアルコールが、直鎖又は分岐した、飽和又は不飽和で 8 ~ 40 の炭素原子を含みかつ 1 ~ 30 のグリセロール基を含むことを特徴とする、請求項 1 ないし 5 2 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5 5】

脂肪アルコール又はアルコールが、組成物の全質量に対して、0.05 質量 % ~ 30 質量 %、好ましくは 0.5 質量 % ~ 20 質量 % 存在することを特徴とする、先の請求項 1 ないし 5 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5 6】

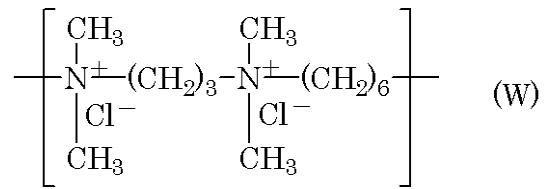
組成物がさらに請求項 1 3 ないし 3 8 のいずれか 1 項で規定したものとは異なる少なくとも一つの両性又はカチオン性実質ポリマーを含むことを特徴とする、先の請求項 1 ないし 5 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5 7】

実質ポリマーがジメチルジアリルアンモニウムクロリドのホモポリマーであることを特徴とする、請求項 5 6 に記載の組成物。

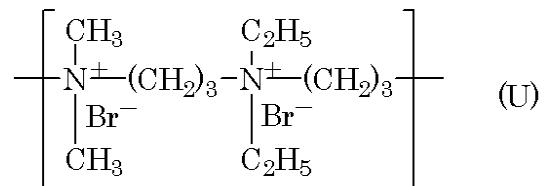
【請求項 5 8】

実質ポリマーが以下の式 (W) に対応する繰り返し単位を含む 4 級ポリアンモニウムのポリマーであることを特徴とする、請求項 5 6 に記載の組成物：



【請求項 5 9】

実質ポリマーが以下の式 (U) に対応する繰り返し単位を含む 4 級ポリアンモニウムポリマーであることを特徴とする、請求項 5 6 に記載の組成物：



【請求項 6 0】

一又は複数のカチオン性又は両性実質ポリマーが組成物の全質量の 0.01 質量 % ~ 10 質量 %、好ましくは 0.05 質量 % ~ 5 質量 %、さらに好ましくは 0.1 質量 % ~ 3 質量 % 存在することを特徴とする、請求項 5 6 ないし 5 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6 1】

組成物がアニオン性、両性、ノニオン性、双性イオン性及びカチオン性界面活性剤から選択する少なくとも一つの界面活性剤を含むことを特徴とする、先の請求項 1 ないし 6 0 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6 2】

界面活性剤がノニオン性であることを特徴とする、請求項 6 1 に記載の組成物。

【請求項 6 3】

界面活性剤が組成物の全質量に対して 0.01 質量 % ~ 40 質量 %、好ましくは 0.5 質量 % ~ 30 質量 % 存在することを特徴とする、請求項 6 1 又は 6 2 に記載の組成物。

【請求項 6 4】

10

20

30

40

50

組成物が少なくとも一つの追加的な増粘剤を含むことを特徴とする、先の請求項 1 ないし 6 3 に記載の組成物。

【請求項 6 5】

追加的な増粘剤がセルロースを主体とする増粘剤、グアガム誘導体、微生物起源のガム又は合成増粘剤であることを特徴とする、請求項 6 4 に記載の組成物。

【請求項 6 6】

一又は複数の追加的な増粘剤が組成物の全質量に対して 0.01 質量 % ~ 10 質量 % 存在することを特徴とする、請求項 6 4 又は 6 5 に記載の組成物。

【請求項 6 7】

組成物がさらに少なくとも一つの還元剤を組成物の全質量に対して 0.05 質量 % ~ 1.5 質量 % の範囲の量で含むことを特徴とする、先の請求項 1 ないし 6 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6 8】

組成物がさらに酸化剤を含むことを特徴とする、先の請求項 1 ないし 6 7 のいずれか 1 項に記載の即時使用組成物。

【請求項 6 9】

酸化剤を過酸化水素、尿素ペルオキシド、アルカリ金属プロメート又はフェリシアニド、過塩、及び酸化還元酵素から選択し、適切な場合には酵素のそれぞれのドナー又はコファクターと共に選択してもよいことを特徴とする、請求項 6 8 に記載の組成物。

【請求項 7 0】

酸化剤が過酸化水素であることを特徴とする、請求項 6 8 に記載の組成物。

【請求項 7 1】

酸化剤が水性過酸化水素溶液であり、その滴定濃度が 1 ~ 40 用量の範囲であることを特徴とする、請求項 7 0 に記載の組成物。

【請求項 7 2】

組成物の pH 範囲が 4 ~ 11 であることを特徴とする、請求項 7 1 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、少なくとも一つの酸化染料、少なくとも一つの脂肪アルコール、少なくとも一つの会合性ポリマー及び少なくとも一つの脂肪酸エステル及び / 又は少なくとも一つの金属酸化物を含む、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、さらに詳細には毛髪の酸化染色組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

酸化染料前駆体を含む染料組成物でケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色することは公知の方法であり、該酸化染料前駆体は一般に“酸化塩基”として公知であり、特にオルト - 又はパラ - フェニレンジアミン、オルト - 又はパラ - アミノフェノール及びヘテロ環塩基である。

酸化染料前駆体は、当初は着色していないか又はわずかに着色している化合物であって、毛髪において酸化剤の存在下に着色化合物を形成して染色力を表すものである。これらの着色化合物の形成は、“酸化塩基”自体の酸化的縮合又は“酸化塩基”と着色変性剤又は“カプラー”との酸化的縮合のいずれかによって生じ、着色変性剤又はカプラーは一般に酸化染色で使用する染色組成物中に存在し、かつより詳細にはメタ - フェニレンジアミン、メタ - アミノフェノール及びメタ - ジフェノール、及びある種のヘテロ環化合物によって表される。

一方で“酸化塩基”及び他方で“カプラー”から成る使用する分子が多様であることによって、非常に広範囲な色を得ることができる。

酸化染料を含みかつ使用前に酸化剤と混合する組成物は、通常脂肪アルコール及び場合により石鹼を含む水を主体とするクリームの形態で提供されることが多い。これらのクリ

10

20

30

40

50

ームは一般に、媒体のコンシスティンシー及び安定性を確実にするために、脂肪アルコールの含量が高い。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら本出願人は、脂肪アルコールの含量が高いと時間の経過により染色組成物の粘度が変化し、このことが酸化剤との混合の容易性の低下及びリンスの除去のような使用特性の劣化となって現れることに気付いた。

【課題を解決するための手段】

【0004】

しかしながら本出願人は、問題に即して行われた実質的な研究の結果、酸化染料、脂肪アルコール、会合性ポリマー及び脂肪酸エステル及び／又は金属酸化物を含む酸化染料組成物が満足すべきコンシスティンシーを有し、かつ脂肪アルコールの含量を高めることなく長期間にわたって安定な粘度を有することを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

この知見が本発明の基礎である。従って本発明は、染色に適する媒体中に組成物が以下を含むことを特徴とする、ケラチン纖維、特にヒトのケラチン纖維、例えば毛髪を酸化染色する組成物を提供する：

- a ) 少なくとも一つの酸化染料、
- b ) 少なくとも一つの脂肪アルコール、
- c ) 少なくとも一つの会合性ポリマー、及び
- d ) 少なくとも一つの脂肪酸エステル及び／又は少なくとも一つの金属酸化物。

本発明の他の主題は、即時使用可能なケラチン纖維の染色組成物に関し、該組成物は少なくとも一つの酸化染料、少なくとも一つの脂肪アルコール、少なくとも一つの会合性ポリマー、少なくとも一つの脂肪酸エステル及び／又は少なくとも一つの金属酸化物及び酸化剤を含む。

本発明の目的のために、“即時使用可能な組成物”という表現は、そのままでケラチン纖維に適用することを意図する組成物を意味し；すなわち該組成物を使用前にそのままで保存することができ、又は2又はそれより多い組成物を即座に混合することによって得られたものであってもよい。

【0006】

本発明はさらに、ケラチン纖維、特にヒトのケラチン纖維、例えば毛髪を酸化染色する方法をも指向し、該方法は染色に適する媒体中に少なくとも一つの酸化染料、少なくとも一つの脂肪アルコール、少なくとも一つの会合性ポリマー、及び少なくとも一つの脂肪酸エステル及び／又は金属酸化物を含む組成物（A）を該纖維に適用することから成り、この場合、組成物（A）の使用時に混合されるか又は中間でリンするか又はリンスすることなく組成物（A）の前又は後で順次纖維に適用される少なくとも一つの酸化剤を含む組成物（B）によって、アルカリ性、中性又は酸性pHにおいて色が発色する。

本発明はさらに、ケラチン纖維、特にヒトのケラチン纖維、例えば毛髪を酸化染色するための多区画染色装置又は多区画キットを提供する。本発明に従う装置は、少なくとも一つの酸化染料、少なくとも一つの脂肪アルコール、少なくとも一つの会合性ポリマー、及び少なくとも一つの脂肪酸エステル及び／又は金属酸化物を含む第1の区画、及び酸化剤を含む第2の区画を含むことができる。

本発明の他の特徴、観点、主題及び利点は、以下の説明及び例を読むことによってより明確となろう。

【0007】

脂肪酸エステルを好ましくは、8～30の炭素原子を含み、任意にヒドロキシル化していてもよい直鎖又は分岐した、飽和又は不飽和のモノ酸又はジ酸と、2～100の炭素原子及び1～30のヒドロキシル基を含む飽和又は不飽和の、直鎖の、分岐した又は環状の

10

20

30

40

50

モノアルコール又はポリオールとの反応から得られたモノエステル、ジエステル及びトリエステルから選択する。

対象となる酸は、例えばステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、オレイン酸及びミリスチン酸である。

対象となるモノアルコール又はポリオールは、例えばエタノール、イソプロパノール、イソオクタノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グルコース、メチルグルコース、ソルビトール、ソルビトール無水物及びペントエリスリトールである。

本発明に従って使用することができるエステルの例として以下を挙げることができる：イソプロピルミリステート、ステアリルステアレート、エチレングリコールモノステアレート又はジステアレート、ポリエチレングリコールモノステアレート又はジステアレート、ソルビタンモノパルミテート、グリセリルイソステアレート、プロピレングリコールジペラルゴネット、2-エチルヘキシルパルミテート、ソルビタントリステアレート、ジ(2-エチルヘキシル)セバセート及びグリセリルトリヒドロキシステアレート。

#### 【0008】

金属酸化物をアルミニウム、亜鉛、マグネシウム及びチタンの酸化物から選択することができる。

金属酸化物を好ましくは、チタンの酸化物及び雲母-チタンハイブリッド化合物から選択する。

本発明に従って使用することができるチタン酸化物は、特に2~200nm、好ましくは2~300nm、より好ましくは50nmより小さい粒子径を有する。

チタン酸化物を被覆してもしなくてもよい。

被覆していないチタン酸化物のうち、特に以下の製品を挙げることができる：

- 粉末の形態にあるもの：

バイエル(Bayer)社が提供するバイエルチタン(Bayertitan)及びチタンAのジオキシド(Dioxyde de Titane A)；

カードル(Cardre)社が提供する70110 Cardre UF TI02；

- 粒径が15、20又は60nmである10%、20%又は30%水性分散物の形態にあるもの：

キャタリスト アンド ケミカルズ(Catalysts & Chemicals)社が提供するSunveil 1010、1020、1030、2020、2030、6010、6030；

カラー テクニクス(Color Techniques)社が提供するMicro Titanium Dioxide - U S P品質。

被覆したチタン酸化物のうち、特に以下の製品を挙げることができる：

- ポリジメチルシロキサンで被覆したもの(カードル(Cardre)社が提供するCardre Ultrafine Titanium Dioxide AS)；

- ポリメチルヒドロシロキサンで被覆したもの(ミヨシ(Myoshi)社がCosmetic White SA-C47-051-10の名称で市販する未処理のポリメチルヒドロシロキサンで被覆したチタン酸化物)；

- ペルフルオロポリメチルイソプロピルエーテルで被覆したもの(カードル(Cardre)社が提供するCardre Mica FHC 70173又はCardre UF TI02 FHC)；

- シリカで被覆したもの(キャタリスト アンド ケミカルズ(Catalysts & Chemicals)社が提供するSpheritan AB)；

- ポリエステルで被覆したもの(デソト(Desoto)社が提供するExperimental Desoto Beads)；

- キトサンで被覆したもの(ダイニホン カセイ(Dainihon Kasei)社が提供するCT-2 Titanium Dioxide MT-500SA)；

- N-ラウロイル-L-リジンで被覆したもの(ダイニホン カセイ(Dainihon Kasei)社が提供するLL-5 Titanium Dioxide A 100、又はLL-3 Titanium Dioxide MT-100SA、

10

20

30

40

50

又はLL-5 Titanium Dioxide CR-50、又はLL-5 Titanium Dioxide MT-100SA、又はLL-5 Titanium Dioxide MT-500SA)。

脂肪酸エステル及び／又は金属酸化物は、組成物の全質量の好ましくは0.2～1.0質量%、より好ましくは0.5～5質量%の質量比率で存在する。

【0009】

会合性ポリマーは、その分子が、配合媒体中で、相互に又は他の化合物の分子と会合することが可能なポリマーである。

会合性ポリマーの特定の場合は両親媒性ポリマー、すなわちポリマーを水中で溶解性にする一又は複数の親水性部分、及び一又は複数の疎水性領域(少なくとも一つの脂肪鎖を含む)を含むポリマーであり、該疎水性領域によってポリマーは相互に又は他の分子と相互作用し又は集合する。

本発明に従う会合性ポリマーをノニオン性、アニオン性、カチオン性及び両性会合性ポリマーから選択することができる。

本発明に従う会合性ポリマーを少なくとも一つの脂肪鎖を含む会合性ポリマーから選択することができる。脂肪鎖は好ましくは8～30の炭素原子、より好ましくは10～30の炭素原子を含む。

少なくとも一つの脂肪鎖を含むアニオン型の会合性ポリマーのうち、以下を挙げることができます：

- (I) 少なくとも一つの親水性単位と少なくとも一つの脂肪鎖アリルエーテル単位を含むもの、より詳細には、その親水性単位がエチレン系の不飽和アニオン性モノマー、さらに詳細にはビニルカルボン酸、最も詳細にはアクリル酸又はメタクリル酸又はこれらの混合物、から成るものであり、これの脂肪鎖アリルエーテル単位は以下の式(I)のモノマーに対応する：



式中、R'はH又はCH<sub>3</sub>を意味し、Bはエチレンオキシ基を意味し、nは0又は1～100の範囲の整数を意味し、Rは8～30の炭素原子、好ましくは10～24の炭素原子、さらに好ましくは12～18の炭素原子を含むアルキル、アリールアルキル、アリール、アルキルアリール及びシクロアルキル基から選択する炭化水素を主体とする基を意味する。より好ましい式(I)の単位は式中R'がHを意味し、nが10に等しくかつRがステアリル(C<sub>18</sub>)基であるものである。

【0010】

この型のアニオン性両親媒性ポリマーは特許EP-0216479に記載されており、これに記載された乳化重合法に従って製造される。

これらの脂肪鎖アニオン性会合性ポリマーのうち本発明に従う特に好ましいものは、20質量%～60質量%のアクリル酸及び／又はメタクリル酸、5質量%～60質量%の低級アルキル(メタ)アクリレート、2質量%～50質量%の式(I)の脂肪鎖アリルエーテル、及び0質量%～1質量%の架橋剤から形成されるポリマーであり、ここで架橋剤は周知の共重合性の不飽和ポリエチレン系モノマー、例えばジアリルフタレート、アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジメタクリレート又はメチレンビスアクリルアミドである。

後者のポリマーのうち最も好ましいものは、メタクリル酸、エチルアクリレート及びポリエチレングリコール(10EO)ステアリルアルコールエーテル(Steareth-10)の架橋ターポリマー、特にアライドコロイズ(Allied Colloids)社によりSalcare SC 80(登録商標)及びSalcare SC 90(登録商標)の名称で市販されているものであり、これらはメタクリル酸、エチルアクリレート及びsteareth-10アリルエーテル(40/50/10)の架橋ターポリマーの30%水性エマルションである。

【0011】

- (II) 不飽和オレフィン系カルボン酸型の少なくとも一つの親水性単位、及び不飽和カルボン酸(C<sub>10</sub>～C<sub>30</sub>)アルキルエステル型の少なくとも一つの疎水性単位を含むもの。

10

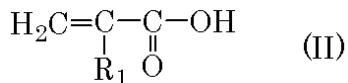
20

30

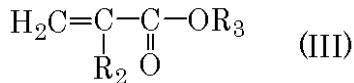
40

50

好ましくは、これらのポリマーを、不飽和オレフィン系カルボン酸型の親水性単位が以下の式(II)のモノマーに対応し：



式中、 $R_1$  は  $H$  又は  $CH_3$  又は  $C_2H_5$  を意味し、すなわちアクリル酸、メタクリル酸又はエタクリル酸単位を意味し、かつ不飽和カルボン酸 ( $C_{10} \sim C_{30}$ ) アルキルエステル型の疎水性単位が以下の式 (III) のモノマーに対応するものから選択する：



式中、 $R_2$  は  $H$  又は  $C_2H_5$  ( すなわちアクリレート、メタクリレート又はエタクリレート単位 ) 、好ましくは  $H$  ( アクリレート単位 ) 又は  $C_2H_5$  ( メタクリレート単位 ) を意味し、 $R_3$  は  $C_{10} \sim C_{30}$  、好ましくは  $C_{12} \sim C_{22}$  アルキル基を意味する。

本発明に従う不飽和カルボン酸の( $C_{10} \sim C_{30}$ )アルキルエステルは、例えば以下を含む: ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート及びドデシルアクリレート、及び対応するメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、デシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート及びドデシルメタクリレート。

この型のアニオン性ポリマーは、例えば米国特許 3,915,921 及び 4,509,949 に記載されており、これに従って製造される。

【 0 0 1 2 】

この型のアニオン性会合性ポリマーのうち特に使用されるのは以下を含むモノマー混合物から製造するポリマーである：

(i) 本質的にアクリル酸、

(ii) 上記の式 (III) のエステル、式中  $R_2$  は H 又は  $CH_3$  を意味し、 $R_3$  は 1 2 ~ 2 2 の炭素原子を含むアルキル基を意味し、

(iii) 及び架橋剤、架橋剤は周知の共重合性ポリエチレン系不飽和モノマー、例えばジアリルフタレート、アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジメタクリレート及びメチレンビスアクリルアミドである。

この型の脂肪鎖アニオン性会合性ポリマーのうち特に使用されるのは、95質量%～60質量%のアクリル酸（親水性単位）、4質量%～40質量%のC<sub>10</sub>～C<sub>30</sub>アルキルアクリレート（疎水性単位）及び0質量%～6質量%の架橋性重合性モノマーから成るもの、又は98質量%～96質量%のアクリル酸（親水性単位）、1質量%～4質量%のC<sub>10</sub>～C<sub>30</sub>アルキルアクリレート（疎水性単位）及び0.1質量%～0.6質量%の上記したような架橋性重合性モノマーから成るものである。

上記のポリマーのうち、本発明に従う最も好ましいものは、Pemulen TR1、Pemulen TR2 及びCarbopol 1382、さらに優先的にはPemulen TR1の商品名でグッドリッヂ (Goodrich) 社により市販されている製品、及びCoatex SXの名称でセピック社 (SEPPIC) 社により市販されている製品である。

〔 0 0 1 3 〕

- (III) 無水マレイン酸 / C<sub>30</sub> ~ C<sub>38</sub> - オレフィン / アルキルマレートターポリマー、例えばニューフェース テクノロジーズ (Newphase Technologies) 社により Performa V 1608 の名称で市販されている製品 (無水マレイン酸 / C<sub>30</sub> ~ C<sub>38</sub> - オレフィン / イソプロピルマレートコポリマー)。

- (IV) 以下を含むアクリル系ターポリマー:

(a) 約20質量%～70質量%の，-モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸、  
(b) 約20質量%～80質量%の(a)以外の，-モノエチレン系不飽和を含む  
非-界面活性剤モノマー、

(c) 約0.5質量%～60質量%のモノエチレン系不飽和を含むモノイソシアナートとモノヒドリック界面活性剤との反応により得られた生成物であるノニオン性モノウレタン、例えば特許出願EP-A-0 173 109、特に例3に記載されたターポリマー、すなわちメタクリル酸/メチルアクリレート/エトキシル化(40 EO)したベヘニルジメチル-メタ-イソプロペニルベンジルイソシアナートターポリマーの25%水性分散物。

- (V) モノマー中に，-モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸及び，-モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸とオキシアルキレン化した脂肪アルコールとのエステルを含むコポリマー。

優先的に、これら化合物はさらにモノマーとして，-モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸とC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコールとのエステルを含む。

挙げができるこれらの型の化合物の例はローム アンド ハース (Rohm & Haas) 社により市販されているAculyn 22であり、これはメタクリル酸/エチルアクリレート/ステアリルメタクリレートオキシアルキレン化ターポリマーである。

#### 【0014】

本発明に従って使用するノニオン型の脂肪鎖会合性ポリマーを好ましくは以下から選択する：

- (1) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性したセルロース；

挙げができる例は以下を含む：

- 少なくとも一つの脂肪鎖、例えばアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリール基を含む基で変性したヒドロキシエチルセルロース、又はこれらの混合物、ここで、アルキル基は好ましくはC<sub>8</sub>～C<sub>22</sub>であり、例えばアクアロン (Aqualon) 社により市販されている製品Natrosol Plus Grade 330 CS (C<sub>16</sub>アルキル)、又はベロル ノーベル (Berol Nobel) 社により市販されている製品Bermocoll EHM 100。

- アルキルフェニルポリアルキレングリコールエーテル基で変性したもの、例えばアメルコール (Amerchol) 社により市販されている製品Amercell Polymer HM-1500 (ノニルフェニルポリエチレングリコール (15) エーテル)。

#### 【0015】

- (2) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性したヒドロキシプロピルグア、例えばランベルティ (Lamberti) 社により市販されている製品Esaflor HM 22 (C<sub>22</sub>アルキル鎖)、及びローン-プーラン (Rone-Poulenc) 社により市販されている製品RE210-18 (C<sub>14</sub>アルキル鎖) 及びRE205-1 (C<sub>20</sub>アルキル鎖)。

- (3) ビニルピロリドンと脂肪鎖疎水性モノマーのコポリマー；

挙げができる例は以下を含む：

- I.S.P.社により市販されている製品Antaron V216又はGanex V216 (ビニルピロリドン/ヘキサデセンコポリマー)。

- I.S.P.社により市販されている製品Antaron V220又はGanex V220 (ビニルピロリドン/エイコセンコポリマー)。

#### 【0016】

- (4) C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルメタクリレート又はアクリレートと少なくとも一つの脂肪鎖を含む両親媒性モノマーのコポリマー、例えばゴールドシュミット (Goldschmidt) 社によりAntil 208の名称で市販されているオキシエチレン化したメチルアクリレート/ステアリルアクリレートコポリマー。

- (5) 親水性メタクリレート又はアクリレートと少なくとも一つの脂肪鎖を含む疎水性モノマーとのコポリマー、例えばポリエチレングリコールメタクリレート/ラウリルメタクリレートコポリマー。

- (6) 鎖中に通常ポリオキシエチレン化した性質の親水性ブロックと脂肪族配列単独

10

20

30

40

50

及び / 又は脂環式及び / 又は芳香族配列であることができる疎水性ブロックの両者を含むポリウレタンポリエーテル。

- (7) 少なくとも一つの脂肪鎖を含むアミノプラスチック骨格を有するポリマー、例えばスード - ケミ (Sud-Chemie) が市販する Pure Thix 化合物。

好ましくは、ポリウレタンポリエーテルは、親水性ブロックで分離された 8 ~ 30 の炭素原子を有する少なくとも二つの炭化水素を主体とする親油性鎖を含み、該炭化水素を主体とする鎖は側鎖又は親水性ブロックの末端における鎖であることができる。特に、一又は複数の側鎖を含むことができる。さらに、ポリマーは、親水性ブロックの一端又は両端において炭化水素を主体とする鎖を含むことができる。

【0017】

ポリウレタンポリエーテルは多ブロック、特にトリブロックの形態にあることができる。疎水性ブロックは鎖の各末端に存在することができる（例えば：親水性中央ブロックを有するトリブロックコポリマー）、又は鎖の末端及び鎖中の両者に分散していることができる（例えば：多ブロックコポリマー）。これらの同じポリマーはさらにグラフトポリマー又は星形ポリマーであることができる。

ノニオン性脂肪鎖ポリウレタンポリエーテルはトリブロックコポリマーであることができ、ここで親水性ブロックは 50 ~ 1,000 のオキシエチレン基を含むポリオキシエチレン化した鎖である。ノニオン性ポリウレタンポリエーテルは親水性ブロックの間のウレタン結合を含み、この名称はこのことから生じている。

意味を拡大すると、親水性ブロックが他の化学結合を介して親油性ブロックと結合しているものもノニオン性脂肪鎖ポリウレタンポリエーテルに含まれる。

本発明で使用することができるノニオン性脂肪鎖ポリウレタンポリエーテルの例として、以下を挙げることもできる：レオックス (Rheox) 社により市販されている尿素官能基を含む Rheolate 205 (登録商標)、又は Rheolate 208、204 又は 212、及びローム アンド ハース (Rohm & Haas) 社の Acrysol RM 184、Aculyn 46 及び Aculyn 44 [Aculyn 46 は、150 又は 180 モルのエチレンオキシドを含むポリエチレングリコール、ステアリルアルコール及びメチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアナート) (SMDI) の重縮合物を 15 質量 % の濃度でマルトデキストリンのマトリックス (4 %) 及び水 (81 %) 中に含むものであり；Aculyn 44 は、150 又は 180 モルのエチレンオキシドを含むポリエチレングリコール、デシルアルコール及びメチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアナート) (SMDI) の重縮合物を 35 質量 % の濃度でプロピレングリコール (39 %) 及び水 (26 %) の混合物中に含むものである]。

【0018】

アクゾ (Akzo) 製の  $C_{12-14}$  アルキル鎖を含む製品 Elfacos T210、及び  $C_{18}$  アルキル鎖を含む製品 Elfacos T212 も挙げることができる。

ローム アンド ハース (Rohm & Haas) 製の  $C_{20}$  アルキル鎖及びウレタン結合を含み、水中の固形分含量 20 % で市販されている製品 DW 1206B も使用することができる。

これらのポリマーの溶液又は分散物、特に水中又は水性アルコール媒体中の溶液又は分散物も使用することができる。挙げることができるこれらのポリマーの例は、レオックス (Rheox) 社により市販されている Rheolate 255、Rheolate 278 及び Rheolate 244 である。ローム アンド ハース (Rohm & Haas) 社が市販する製品 DW 1206F 及び DW 1206J も使用することができる。本発明に従って使用することができるポリウレタンポリエーテルは、特に G. Fonnum、J. Bakke 及び Fk. Hansen による論文 - Colloid Polym. Sci. 271, 380-389 (1993)、に記載されているものである。

【0019】

本発明で使用するカチオン型の脂肪鎖会合性ポリマーを、好ましくは 4 級化セルロース誘導体、非 - 環状アミン側鎖基を含むポリアクリレート、カチオン性ポリウレタン、カチオン性ポリビニルラクタム及び以下の構成を有するアクリル系ターポリマーから選択する。

4 級化セルロース誘導体は特に、

10

20

30

40

50

- 少なくとも一つの脂肪鎖、例えば少なくとも 8 の炭素原子を含むアルキル、アリールアルキル及びアルキルアリール基を含む基で変性した 4 級化セルロース、又はこれらの混合物、

- 少なくとも一つの脂肪鎖、例えば少なくとも 8 の炭素原子を含むアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリール基を含む基で変性した 4 級化ヒドロキシエチルセルロース、又はこれらの混合物、である。

上記の 4 級化セルロース又はヒドロキシエチルセルロースが有するアルキル基は、好ましくは 8 ~ 30 の炭素原子を含む。アリール基は好ましくはフェニル、ベンジル、ナフチル又はアントリル基を意味する。

挙げができる  $C_8 \sim C_{30}$  脂肪鎖で 4 級化したアルキルヒドロキシエチルセルロースの例は以下を含む :  $C_{12}$  又は  $C_{18}$  アルキル基で変性した 4 級化ヒドロキシエチルセルロース、例えばアメルコール (Amerchol) 社が市販する製品 Quatrisoft LM 200、Quatrisoft LM-X 529-18-A、Quatrisoft LM-X 529-18B ( $C_{12}$  アルキル) 及び Quatrisoft LM-X 529-8 ( $C_{18}$  アルキル)、及びクロダ (Crodacel) 社が市販する製品 Crodacel QM、Crodacel QL ( $C_{12}$  アルキル) 及び Crodacel QS ( $C_{18}$  アルキル)。

### 【0020】

アミン側鎖基を含み、4 級化されているか又はされていないポリアクリレートは、例えば steareth 20 (ポリオキシエチレン化した (20) ステアリルアルコール) 型の疎水性基を有する。

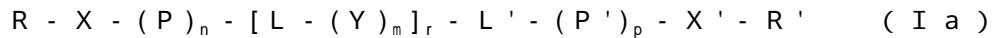
挙げができるアミン側鎖を含むポリアクリレートの例は、ナショナルス ターチ (National Starch) 社が市販するポリマー-8781-121B 又は 9492-103 を含む。

本発明に従うカチオン性会合性ポリウレタンを特に、水溶性又は水 - 分散性カチオン性会合性両親媒性ポリウレタンから選択する。

本発明の会合性ポリウレタンに関する “水溶性” 又は “水に溶解性” の用語は、これらのポリマーが室温で水に対して少なくとも 1 質量 % の溶解度を有すること、すなわち、この濃度まで肉眼で沈殿が見えず、かつ溶液が全体として透明かつ均一であることを意味する。

“水 - 分散性” 又は “水に分散性” のポリウレタンは、水に懸濁させた場合、コールター型の装置を使用して光散乱によって計測して 5 nm ~ 600 nm、特に 5 nm ~ 500 nm の平均粒径を有する小球を自然に形成するポリマーである。

本発明に従うカチオン性両親媒性ポリウレタンの群は、本出願人によるフランス特許出願 N o . 0 0 0 9 6 0 9 に記載されており；以下の一般式 (I a) で表すことができる：



### 【0021】

式中：

R 及び R' は、同一又は異なってもよく、疎水性基又は水素原子を表し；

X 及び X' は、同一又は異なってもよく、任意に疎水性基を有してもよいアミン官能基を含む基、又は基 L" を表し；

L、L' 及び L" は、同一又は異なってもよく、ジイソシアナートから誘導する基を表し；

P 及び P' は、同一又は異なってもよく、任意に疎水性基を有してもよいアミン官能基を含む基を表し；

Y は親水性基を表し；

r は 1 ~ 100、好ましくは 1 ~ 50、特に 1 ~ 25 の整数であり；

n、m 及び p はそれぞれ、相互に独立に、0 ~ 1000 の範囲にあり；

分子は少なくとも一つのプロトン化したか又は 4 級化したアミン官能基及び少なくとも一つの疎水性基を含む。

本発明のポリウレタンの好ましい態様において、疎水性基のみが鎖末端において基 R 及び R' である。

10

20

30

40

50

## 【0022】

カチオン性両親媒性ポリウレタンの好ましい群は上記の式(Ia)に対応するものであり、式中：

R及びR'は共に独立に疎水性基を表し、

X及びX'はそれぞれ基L"を表し、

n及びpは1~1000であり、かつ

L、L'、L"、P、P'、Y及びmは上記の意味を有する。

カチオン性両親媒性ポリウレタンの他の好ましい群は上記の式(Ia)に相当するものであり、式中：

R及びR'は共に独立して疎水性基を表し、X及びX'はそれぞれ基L"を表し、n及びpは0、かつL、L'、L"、Y及びmは上記の意味を有する。 10

n及びpが0であるということは、重縮合に際してポリマー中に取り込まれるアミン官能基を含むモノマーから誘導される単位をこれらのポリマーは含まないことを意味する。これらのポリウレタンのプロトン化したアミン官能基は、鎖末端における過剰のイソシアナート官能基を加水分解し、次いで疎水性基を含むアルキル化剤、すなわちRQ又はR'Q型の化合物(式中R及びR'は先に定義したものであり、Qは離脱基、例えばハライド、スルフェート等を意味する)で形成された第1アミン官能基をアルキル化することによって製造される。

## 【0023】

カチオン性両親媒性ポリウレタンのさらに他の好ましい群は上記の式(Ia)に対応するものであり、式中：

R及びR'は共に独立して疎水性基を表し、

X及びX'は共に独立して4級アミンを含む基を表し、

n及びpは0であり、かつ

L、L'、Y及びmは上記の意味を有する。

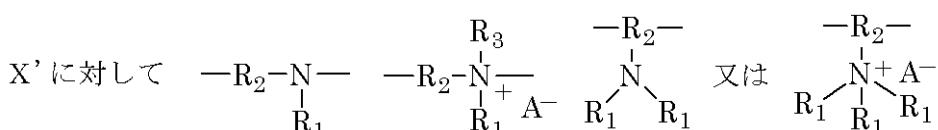
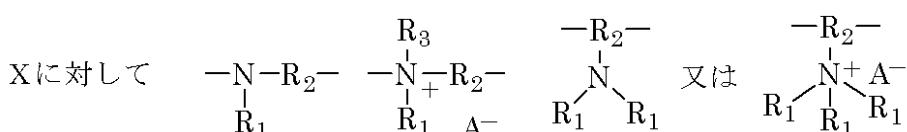
カチオン性会合性ポリウレタンの数平均分子量は好ましくは400~500,000、特に1,000~400,000、理想的には1,000~300,000である。

“疎水性基”という表現は、飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐した炭化水素を主体とする鎖を意味し、これは一又は複数のヘテロ原子、例えばP、O、N又はS、又はペルフルオロ若しくはシリコーン鎖を含む基を含むことができる。疎水性基が炭化水素を主体とする基を意味する場合、それは少なくとも10の炭素原子、好ましくは10~30の炭素原子、特に12~30の炭素原子、さらに好ましくは18~30の炭素原子を含む。優先的には、炭化水素を主体とする基をモノ官能性化合物から誘導する。 30

## 【0024】

例として、疎水性基を脂肪アルコール、例えばステアリルアルコール、ドデシルアルコール又はデシルアルコールから誘導することができる。それはさらに炭化水素を主体とするポリマー、例えばポリブタジエンを意味することができる。

X及び/又はX'が第3又は4級アミンを含む基を意味する場合、X及び/又はX'は以下の式の一つを表すことができる：



式中：

$R_2$ は、1～20の炭素原子を含み、任意に飽和又は不飽和環を含んでもよい直鎖又は分岐したアルキレン基、又はアリーレン基を表し、一又は複数の炭素原子はN、S、O及びPから選択するヘテロ原子で置換されていてもよく；

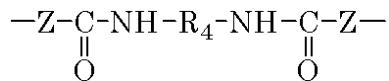
$R_1$ 及び $R_3$ は、同一又は異なってもよく、直鎖又は分岐したC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルキル又はアルケニル基又はアリール基を意味し、少なくとも一つの炭素原子はN、S、O及びPから選択するヘテロ原子で置換されていてもよく；

$A^-$ は生理学的に受容可能な対イオンである。

【0025】

基L、L'及びL"は以下の式の基を表す：

10



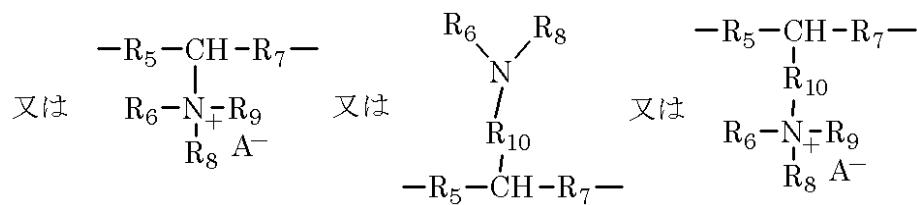
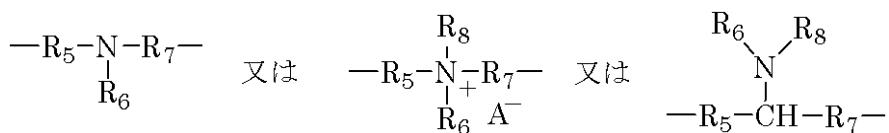
式中：

Zは-O-、-S-又は-NH-を表し；かつ

$R_4$ は1～20の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキレン基を表し、任意に飽和又は不飽和環を含んでもよく、又はアリーレン基を表し、一又は複数の炭素原子はN、S、O及びPから選択するヘテロ原子で置換されていてもよい。

20

アミン官能基を含む基P及びP'は以下の式の少なくとも一つを表すことができ：



30

式中：

$R_5$ 及び $R_7$ は上記の $R_2$ と同じ意味を有し；

$R_6$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ は上記の $R_1$ 及び $R_3$ と同じ意味を有し；

$R_{10}$ は直鎖又は分岐した任意に不飽和であってもよいアルキレン基を表し、N、S、O及びPから選択する一又は複数のヘテロ原子を含むことができ；かつ

$A^-$ は生理学的に受容可能な対イオンである。

40

【0026】

Yの意味に関して、“親水性基”という用語は、ポリマー又は非ポリマーの水溶性基を意味する。

例として、それがポリマーでない場合はエチレングリコール、ジエチレングリコール及びプロピレングリコールを挙げることができる。

それが親水性ポリマーである場合、本発明の好ましい態様に従うと、例えば、ポリエーテル、スルホン化したポリエステル、スルホン化したポリアミド又はこれらのポリマーの混合物を挙げることができる。親水性化合物は優先的にはポリエーテル、特にポリ(エチレンオキシド)又はポリ(プロピレンオキシド)である。

本発明に従う式(Ia)のカチオン性会合性ポリウレタンを、ジイソシアナート及び活

50

性水素を含む官能基を有する種々の化合物から製造する。活性水素を含む官能基は、アルコール、第1又は第2アミン又はチオール官能基であることができ、ジイソシアート官能基と反応後ポリウレタン、ポリ尿素及びポリチオ尿素、をそれぞれ生成する。本発明における“ポリウレタン”という用語はこれらの三つの型のポリマーを含み、すなわちポリウレタン自体、ポリ尿素及びポリチオ尿素を含み、さらにこれらのコポリマーも含む。

## 【0027】

式(Ia)のポリウレタンの製造に含まれる第1の型の化合物はアミン官能基を含む少なくとも一つの単位を含む化合物である。この化合物は多官能性であることができ、本化合物は優先的には二官能性であり、すなわち、優先的な態様に従うと、本化合物は、例えばヒドロキシル、第1アミン、第2アミン又はチオール官能基によって生じる2つの活性水素原子を含む。多官能性化合物の百分率が低い多官能性化合物と二官能性化合物の混合物も使用することができる。

上記したように、本化合物はアミン官能基を含む単位を一つより多く含むことができる。この場合、これはアミン官能基を含む単位の繰り返しを有するポリマーである。

この型の化合物を以下の式の一つで表すことができる：

$HZ - (P)_n - ZH$

又は

$HZ - (P')_p - ZH$

式中、Z、P、P'、n及びpは上記で定義したものである。

挙げることができるアミン官能基を含む化合物の例は、N-メチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン及びN-スルホエチルジエタノールアミンを含む。

## 【0028】

式(Ia)のポリウレタンの製造に含まれる第2の化合物は以下の式に対応するジイソシアートである：

$O = C = N - R_4 - N = C = O$

式中、 $R_4$ は上記で定義したものである。

例として以下を挙げることができる：メチレンジフェニルジイソシアート、メチレンシクロヘキサンジイソシアート、イソホロンジイソシアート、トルエンジイソシアート、ナフタレンジイソシアート、ブタンジイソシアート及びヘキサンジイソシアート。

式(Ia)のポリウレタンの製造に含まれる第3の化合物は、式(Ia)のポリマーの末端疎水性基を形成することを意図した疎水性化合物である。

該化合物は疎水性基及び活性水素を含む官能基、例えばヒドロキシル、第1又は第2アミン、又はチオール官能基から成る。

例として、本化合物は脂肪アルコール、例えば特にステアリルアルコール、ドデシルアルコール又はデシルアルコールであることができる。本化合物がポリマー鎖を含む場合、それは例えば-ヒドロキシル化した水素添加したポリブタジエンであることができる。

## 【0029】

式(Ia)のポリウレタンの疎水性基を、少なくとも一つの第3アミン単位を含む化合物の第3アミンの4級化反応から得ることもできる。従って、疎水性基を4級化剤を介して導入する。この4級化剤はRQ又はR'Q型の化合物であり、式中R及びR'は先に定義したものであり、かつQは離脱基、例えばハライド、スルフェート等である。

カチオン性会合性ポリウレタンはさらに親水性ブロックを含むことができる。このブロックはポリマーの製造に含まれる第4の型の化合物によって提供される。この化合物は多官能性であってもよい。この化合物は好ましくは二官能性である。多官能性化合物の百分率が低い混合物も使用することができる。

活性水素を含む官能基はアルコール、第1又は第2アミン又はチオール官能基である。この化合物は、活性水素を含むこれらの官能基の一つにより鎖の末端で終止しているポリマーであることができる。

## 【0030】

10

20

30

40

50

例として、それがポリマーでない場合はエチレングリコール、ジエチレングリコール及びプロピレングリコールを挙げることができる。

それが親水性ポリマーである場合、例えば、ポリエーテル、スルホン化したポリエステル及びスルホン化したポリアミド、又はこれらのポリマーの混合物を挙げることができる。親水性化合物は優先的にはポリエーテル、特にポリ(エチレンオキシド)又はポリ(プロピレンオキシド)である。

式(Ia)でYと名付けた親水性基は任意である。特に、4級アミン又はプロトン化した官能基を含む単位はこの型のポリマーが水性溶液中で必要とする溶解性又は分散性を提供するのに十分である。

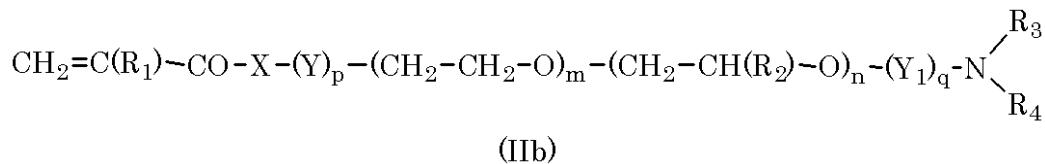
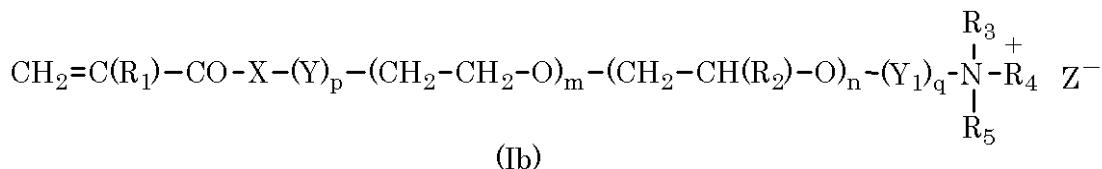
親水性基Yの存在は任意ではあるが、これらの基を含むカチオン性会合性ポリウレタンがほしい。

該カチオン性会合性ポリウレタンは水溶性又は分散性である。

【0031】

本発明に従うカチオン性ポリ(ビニルラクタム)ポリマーは以下を含む：

- a) ビニルラクタム又はアルキルビニルラクタム型の少なくとも一つのモノマー；
- b) 以下の構造(Ib)又は(IIb)の少なくとも一つのモノマー：



式中：

Xは酸素原子又は基N R<sub>6</sub>を意味し、

R<sub>1</sub>及びR<sub>6</sub>は、相互に独立に、水素原子又は直鎖若しくは分岐したC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキル基を意味し、

R<sub>2</sub>は直鎖又は分岐したC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基を意味し、

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、相互に独立に、水素原子、直鎖又は分岐したC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルキル基又は式(IIIb)の基を意味し：



Y、Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は、相互に独立に、直鎖又は分岐したC<sub>2</sub>～C<sub>16</sub>アルキレン基を意味し、

R<sub>7</sub>は水素原子、直鎖若しくは分岐したC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基又は直鎖若しくは分岐したC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基を意味し、

R<sub>8</sub>は水素原子又は直鎖若しくは分岐したC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルキル基を意味し、

p、q及びrは、相互に独立に、0又は1の値のいずれかを意味し、

m及びnは、相互に独立に、0～100の範囲の整数を意味し、

xは1～100の範囲の整数を意味し、

Zは有機又は無機酸アニオンを意味し、

ただし、以下を条件とする：

10

20

30

40

50

- 少なくとも一つの置換基  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  又は  $R_8$  は直鎖又は分岐した  $C_9$  ~  $C_{30}$  アルキル基を意味し、

- $m$  又は  $n$  が 0 でない場合、 $q$  は 1 に等しく、
- $m$  又は  $n$  が 0 に等しい場合、 $p$  又は  $q$  は 0 に等しい。

【0032】

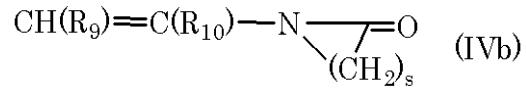
本発明に従うカチオン性ポリ(ビニルラクタム)ポリマーは、架橋していくてもしていくなくてよく、さらにブロックポリマーであってもよい。

好ましくは、式(Ib)のモノマーの対イオン $Z^-$ を、ハライドイオン、ホスフェートイオン、メトスルフェートイオン、トシレートイオンから選択する。

好ましくは、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  は、相互に独立に、水素原子又は直鎖若しくは分岐した  $C_1$  ~  $C_{30}$  アルキル基を意味する。

より好ましくは、モノマー b ) は式(Ib)のモノマーであり、さらに好ましくはこの場合  $m$  及び  $n$  が 0 に等しい。

ビニルラクタム又はアルキルビニルラクタムモノマーは、好ましくは構造(IVb)の化合物である：



10

20

式中：

$s$  は 3 ~ 6 の範囲の整数を意味し、

$R_9$  は水素原子又は  $C_1$  ~  $C_5$  アルキル基を意味し、

$R_{10}$  は水素原子又は  $C_1$  ~  $C_5$  アルキル基を意味し、ただし、少なくとも一つの基  $R_9$  及び  $R_{10}$  は水素原子を意味する。

さらに好ましくは、モノマー(IVb)はビニルピロリドンである。

【0033】

本発明に従うカチオン性ポリ(ビニルラクタム)ポリマーはさらに、一又は複数の追加の、好ましくはカチオン性又はノニオン性モノマーを含むことができる。

本発明に従うさらに好ましい化合物として、少なくとも以下を含む以下のター・ポリマーを挙げることができる：

- a ) - 式(IVb)の一つのモノマー、
- b ) - 式(Ib)の一つのモノマー、式中、 $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、相互に独立に、水素原子又は  $C_1$  ~  $C_5$  のアルキル基を意味し、 $R_5$  は  $C_9$  ~  $C_{24}$  アルキル基を意味し、及び
- c ) - 式(IIb)の一つのモノマー、式中、 $R_3$  及び  $R_4$  は、相互に独立に、水素原子又は  $C_1$  ~  $C_5$  アルキル基を意味する。

さらに好ましくは、40質量% ~ 95質量% のモノマー(a)、0.1質量% ~ 55質量% のモノマー(c)及び0.25質量% ~ 50質量% のモノマー(b)を含むター・ポリマーを使用する。

これらのポリマーは特許出願WO-00/68282に記載されており、この内容は本発明の不可な部分を形成する。

本発明に従って特に使用するカチオン性ポリ(ビニルラクタム)ポリマーは、以下を含む：ビニルピロリドン / ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド / ドデシルジメチルメタクリルアミドプロピルアンモニウムトシレート又はクロリドターポリマー、ビニルピロリドン / ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド / ココイルジメチルメタクリルアミドプロピルアンモニウムトシレート又はクロリドターポリマー及びビニルピロリドン / ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド / ラウリルジメチルメタクリルアミドプロピルアンモニウムトシレート又はクロリドターポリマー。

本発明に従うカチオン性ポリ(ビニルラクタム)ポリマーの質量平均分子量は、好まし

40

50

くは 500 ~ 20,000,000 である。これはより好ましくは 200,000 ~ 2,000,000、さらに好ましくは 400,000 ~ 800,000 である。

### 【0034】

本発明に従うカチオン性両親媒性ポリマーのうち、アクリル系ターポリマーを挙げることができ、これは特許出願 EP - 1 090 623 に記載され、以下から成る：

- 5 質量 % ~ 80 質量 %、好ましくは 15 質量 % ~ 70 質量 %、より好ましくは 40 質量 % ~ 70 質量 % の  $C_1 \sim C_6$  アルキルアクリレート及び  $C_1 \sim C_6$  アルキルメタクリレートから選択するアクリレートモノマー (a)；

- 5 質量 % ~ 80 質量 %、好ましくは 10 質量 % ~ 70 質量 %、より好ましくは 20 質量 % ~ 60 質量 % の以下から選択するモノマー (b)：少なくとも一つの窒素又は硫黄原子を含むヘテロ環ビニル化合物、(メタ)アクリルアミド、モノ-又はジ ( $C_1 \sim C_4$ ) アルキルアミノ ( $C_1 \sim C_4$ ) アルキル(メタ)アクリレート及びモノ-又はジ ( $C_1 \sim C_4$ ) アルキルアミノ ( $C_1 \sim C_4$ ) アルキル(メタ)アクリルアミド；

- 0.1 質量 % ~ 30 質量 %、好ましくは 0.1 質量 % ~ 10 質量 % の以下から選択するモノマー (c)：

(i) モノエチレン系不飽和イソシアナートと  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ末端基を有するノニオン性界面活性剤との反応によって製造したウレタン；

(ii) 1,2-ブチレンオキシドと 1,2-エチレンオキシドとのブロックコポリマー；

(iii) ノニオン性界面活性剤と  $\text{---CH}_2\text{---}$  エチレン系不飽和カルボン酸又はその無水物との縮合によって得られた共重合性エチレン系不飽和界面活性剤モノマー；

(iv) 反応生成物、例えばモノエチレン系不飽和モノイソシアナートとアミン官能基を含むノニオン性界面活性剤との尿素から選択する界面活性剤モノマー；

(v) 式  $\text{CH}_2 = \text{CR}_1\text{CH}_2\text{O A}_m\text{B}_n\text{A}_p\text{R}_2$  の (メタ)アリルエーテル、式中  $\text{R}_1$  は水素原子又はメチル基を意味し、 $\text{A}$  はプロピレンオキシ又はブチレンオキシ基を意味し、 $\text{B}$  はエチレンオキシを意味し、 $n$  は 0 に等しいか又は 200、好ましくは 100 に等しいかそれより小さい整数を意味し、 $m$  及び  $p$  は 0 又は  $n$  より小さい整数を意味し、かつ  $\text{R}_2$  は少なくとも 8 の炭素原子、好ましくは  $C_8 \sim C_{30}$  の疎水性基であり、及び

(vi) モノヒドリックノニオン性界面活性剤とモノエチレン系不飽和イソシアナートとの反応によって製造したウレタン型のノニオン性モノマー；

モノマーの質量百分率はターポリマーを構成するモノマーの全質量に基づいている。

### 【0035】

特に好ましいアクリレートモノマー (a) は  $C_2 \sim C_6$  アルキルアクリレートを含む。エチルアクリレートが最も好ましい。

挙げができる好ましいモノマー (b) の例は以下のものである：N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA)、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-t-ブチルアミノエチルアクリレート、N-t-ブチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミド及び N, N-ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド。N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートが最も好ましい。

好ましいモノマー (c) は以下のものである：ノニオン性界面活性剤と  $\text{---CH}_2\text{---}$  エチレン系不飽和カルボン酸又はその無水物、好ましくは  $C_3 \sim C_4$  モノ-又はジカルボン酸又はその無水物、特にアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、最も好ましくはイタコン酸及び無水イタコン酸との縮合によって得られた共重合性エチレン系不飽和界面活性剤モノマー。

### 【0036】

特に好ましいモノマー (c) は、ノニオン性界面活性剤とイタコン酸との縮合によって得られた共重合性エチレン系不飽和界面活性剤モノマーに対応する。ノニオン性界面活性剤のうち特に挙げができるのは、2 ~ 100 モル、好ましくは 5 ~ 50 モルのアルキレンオキシドでアルコキシル化した  $C_{10} \sim C_{30}$  脂肪アルコール、例えば  $C_{10} \sim C_{30}$  脂肪

10

20

20

30

40

50

アルコールのポリエチレングリコールエーテル、特にセチルアルコールのポリエチレングリコールエーテルであり、これは C T F A 辞書、第 7 版、1997 年、で CETETH と呼ばれている。

従って、アクリル系ターポリマーを、アクリレート、アミノ(メタ)アクリレート及び 20 モルのエチレンオキシドでポリオキシエチレン化した  $C_{10} \sim C_{30}$  アルキルイタコネートから成るアクリル系ターポリマーから選択することができる。

これらのアクリル系ターポリマーを製造するための常法は当業者に公知である。これらの方法は溶液重合法、沈殿重合法及び乳化重合法を含む。本発明に従うターポリマー及びこれらの製造方法は特に特許出願 E P - A - 0 824 914 及び E P - A - 0 825 200 に記載されている。

10

### 【0037】

これらのターポリマーのうち、ナショナル スターチ (National Starch) 社が市販する A Structure7 (登録商標) Plus ポリマーを使用することが特に好ましく、これはアクリレート、アミノ(メタ)アクリレート及び  $C_{10} \sim C_{30}$  アルキルイタコネートから成り、20 モルのエチレンオキシドでポリオキシエチレン化され、20% の活性物質を含む水性分散物の形態にある。

これらのモノマーに加えて、本ターポリマーは該ターポリマーを架橋することが可能な他のモノマーを含むことができる。これらのモノマーは相対的に低い比率で、ターポリマーを製造するのに使用するモノマーの全質量に対して 2 質量 % まで使用される。これらの架橋モノマーは、複数のビニル置換基を有する芳香族モノマー、複数のビニル置換基を有する脂環式モノマー、フタル酸の二官能性エステル、メタクリル酸の二官能性モノマー、アクリル酸の多官能性エステル、N-メチレンビスアクリルアミド及び複数のビニル置換基、例えばジエン、トリエン及びテトラエンを有する脂肪族モノマーを含む。

架橋モノマーは特に以下のものであることができる：ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、1,2,4-トリビニルシクロヘキセン、1,5-ヘキサジエン、1,5,9-デカトリエン、1,9-デカジエン、1,5-ヘプタジエン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタ-及びテトラアクリレート、トリアリルペンタエリスリトール、オクタアリルスクロース、シクロパラフィン、シクロオレフィン及び N-メチレンビスアクリルアミド。

20

### 【0038】

本発明に従う会合性ポリマーをさらに、両性会合性ポリマーから選択することができる。

“両性ポリマー”という用語は一般に、ポリマー鎖中に不規則に分布した単位 K 及び M を含むポリマーを意味し、ここで K は少なくとも一つの塩基性窒素原子を含むモノマーから誘導した単位を意味し、M は一又は複数のカルボキシル又はスルホン基を含む酸性モノマーから誘導した単位を意味し、又は、K 及び M は双性イオン性カルボキシベタイン又はスルホベタインモノマーから誘導した基を意味することができ；

K 及び M は第 1、第 2、第 3 又は 4 級アミン基を含むカチオン性ポリマー鎖を意味することができ、ここで少なくとも一つのアミン基は炭化水素を主体とする基を介して結合したカルボキシル又はスルホン基を有し、又は K 及び M は -ジカルボキシルエチレン単位を含むポリマーの鎖の部分を形成し、この場合カルボキシル基の一つを一又は複数の第 1 又は第 2 アミン基を含むポリアミンと反応させてある。

本発明に従って使用される両性ポリマーはさらに 8 ~ 30 の炭素原子を有する少なくとも一つの脂肪鎖を含み、かつ 8 ~ 30 の炭素原子を有する少なくとも一つの脂肪鎖を含むポリアスパラギン酸から誘導するポリマー、例えば以下のものから選択することができる：

- 特許出願 E P 0 767 191 に記載されそれで製造されているもの、この内容は本発明の不可欠の部分を形成する。これらのポリマーは常用の方法で、ポリスクシンイミド (PSI) を脂肪鎖 ( $C_8 \sim C_{24}$ ) アミンと、溶媒媒体中で、塩基性触媒、例えば脂肪族第 3 アミン、の存在下又は不存在下に反応させ、次いで得られた生成物をハロゲン化し

40

30

50

た有機酸と反応させることによって両性化することにより製造される。

【0039】

P S I と反応させる C<sub>8</sub> ~ C<sub>24</sub> 脂肪鎖アミンのうち、特に以下を挙げることができる：オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデセニルアミン、エイコシルデシルアミン、オクチニルアミン、デセニルアミン、ドセニルアミン、テトラデセニルアミン、ヘキサデセニルアミン、オクタデセニルアミン及びエイコセニルアミン。

これらのポリマーの例は、P S I を n - ラウリルアミン又は n - ステアリルアミンと、塩基性触媒として N , N - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジアミンの存在下に反応させ、次いで得られた生成物をカリウムモノクロロアセテートと反応させる両性化によって製造される。これらのポリマーは、該特許出願 E P - 0 767 191 の 13 ~ 20 頁 (1 ~ 4 行) 及び 28 ~ 34 頁 (1 ~ 4 行) の例 1 ~ 5 のさらに詳細な記載によって製造される。

【0040】

- 特許出願 E P - 0 884 344 に記載されそれで製造されているもの、この内容は本発明の不可欠な部分を形成する。この種のポリマーは、気体状アンモニアを C<sub>8</sub> ~ C<sub>24</sub> アルキル又はアルケニルモノマレートと、溶媒媒体中で、減圧下に 120 ~ 140 の温度で 4 ~ 6 時間反応させて製造される。

C<sub>8</sub> ~ C<sub>24</sub> アルキル又はアルケニル基を以下の直鎖又は分岐した基から特に選択することができる：デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、オレイル。

これらのポリマーの例は以下を含む：アスパラギン酸単位及びデシルアスパルテート単位を含むポリマー、アスパラギン酸単位とドデシルアスパルテート単位を含むポリマー、アスパラギン酸単位とセチルアスパルテート単位を含むポリマー、アスパラギン酸単位とステアリルアスパルテート単位を含むポリマー、及びアスパラギン酸と n - デシルアスパルタミド単位を含むポリマー、これらは該特許出願の例 1 ~ 6 に記載されている。

【0041】

- 特許出願 E P - 0 959 094 に記載されそれで製造されているもの、この内容は本発明の不可欠な部分を形成する。この種のポリマーは、溶媒媒体中で、任意にマレイン酸モノエステルとの混合物中で、ポリオキシアルキレン化し、かつ直鎖又は分岐した C<sub>8</sub> ~ C<sub>30</sub> アルキル又はアルケニル鎖で疎水性に変性したマレイン酸モノアミドと気体状アンモニアを反応させて製造される。

このようにして製造したポリマーの例は、該特許出願の 11 頁、例 2 に記載されている。

- 特許出願 E P - 0 959 090 に記載されそれで製造されているもの、この内容は本発明の不可欠な部分を形成する。高分子量のこの種の疎水性に変性したポリマーは、マレイン酸誘導体及び気体状アンモニア及び二官能性又は多官能性アミン又はアルコールから得られる。

アスパラギン酸単位及びセチルアスパルテート単位を含むか又はアスパラギン酸単位及びセチルアスパルテート単位を含むコポリマーの例は、それぞれ該特許出願の例 3 及び 5 に記載されている。

- 又は特許出願 E P - 0 959 091 に記載されそれで製造されているもの、この内容は本発明の不可欠な部分を形成する。これらの疎水性に変性したポリマーは、マレイン酸モノエステル又はモノアミドと気体状アンモニアから製造される。

これらのコポリマーの例は該特許の例 1 、 2 、 3 及び 5 に記載されている。

【0042】

好みしくは、本発明に従って、8 ~ 30 の炭素原子を有する少なくとも一つの脂肪鎖を含む両性ポリマーを、少なくとも一つの非 - 環状カチオン性単位を含むものから選択する。特に好みしいものは、モノマーの総モル数に対して、1 モル % ~ 20 モル % 、好みしくは 1 . 5 モル % ~ 15 モル % 、より好みしくは 1 . 5 モル % ~ 6 モル % の脂肪鎖を含むモノマーから製造し又はこれを含むものである。

10

20

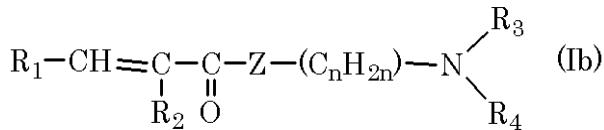
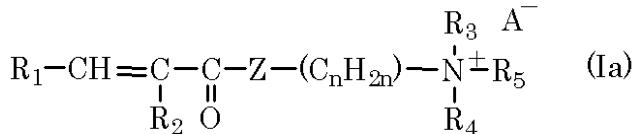
30

40

50

本発明に従う好ましい脂肪鎖両性ポリマーは、以下を含むか又は以下の共重合により製造される：

1) 式(Ia)又は(Ib)の少なくとも一つのモノマー：



10

式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、同一又は異なってもよく、1～30の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキル基を表し、

ZはNH基又は酸素原子を表し、

nは2～5の整数であり、

A<sup>-</sup>は有機又は無機酸から誘導したアニオン、例えばメトルフェートアニオン又はハライド、例えばクロリド又はプロミドである；

【0043】

2) 少なくとも一つの式(II)のモノマー



式中、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し；及び

3) 少なくとも一つの式(III)のモノマー：



式中、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、Xは酸素又は窒素原子を意味し、かつR<sub>8</sub>は1～30の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキル基を意味し；

式(Ia)、(Ib)又は(III)の少なくとも一つのモノマーは少なくとも一つの脂肪鎖を含む。

【0044】

本発明の式(Ia)及び(Ib)のモノマーを好ましくは以下から成る群から選択する：

- ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、
  - ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、
  - ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、
  - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、
- これらのモノマーは任意に4級化されていてもよく、例えばC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルハライド又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ジアルキルスルフェートで4級化されていてもよい。

特に、式(Ia)のモノマーをアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド及びメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドから選択する。

本発明の式(II)のモノマーを好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及び2-メチルクロトン酸から成る群から選択する。特に式(II)のモノマーはアクリル酸である。

本発明の式(III)のモノマーを好ましくは、C<sub>12</sub>～C<sub>22</sub>、より好ましくはC<sub>16</sub>～C<sub>18</sub>アルキルアクリレート又はメタクリレートから成る群から選択する。

【0045】

20

30

40

50

本発明の脂肪鎖両性ポリマーを構成するモノマーは、好ましくは既に中性化及び／又は4級化されている。

カチオン性電荷／アニオン性電荷の数の比率は好ましくは約1である。

本発明に従う脂肪鎖両性ポリマーは好ましくは、1モル%～10モル%、好ましくは1.5モル%～6モル%の脂肪鎖を含むモノマー（式（Ia）、（Ib）又は（III）のモノマー）を含む。

本発明に従う脂肪鎖両性ポリマーの質量平均分子量は500～50,000,000、好ましくは10,000～5,000,000の範囲にあることができる。

本発明に従う脂肪鎖両性ポリマーはさらに他のモノマー、例えばノニオン性モノマー、特に例えばC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルアクリレート又はメタクリレートを含むことができる。10

本発明に従う脂肪鎖両性ポリマーは、例えば特許出願WO 98/44012に記載されかつそれによって製造される。

本発明に従う脂肪鎖両性ポリマーのうち好ましいものは、アクリル酸／（メタ）アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド／ステアリルメタクリレートターポリマーである。

#### 【0046】

本発明に従う酸化染色組成物において、カチオン性又はノニオン性型の脂肪鎖会合性ポリマーを使用することが好ましく、カチオン性型のポリマーを使用することがより好ましい。さらに好ましくは、会合性ポリマーをカチオン性ポリウレタンから選択する。

一又は複数の会合性ポリマーは組成物中に、組成物の全質量の好ましくは0.05質量%～10質量%、より好ましくは0.1質量%～5質量%の量で存在する。20

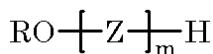
会合性ポリマーに対する脂肪酸エステル及び／又は金属酸化物の質量比率は好ましくは0.1～10、より好ましくは0.5～5である。

#### 【0047】

本発明に従う脂肪アルコールはオキシアルキレン化していないか又はグリセロール化していない、直鎖又は分岐した、飽和又は不飽和の、8～40の炭素原子を含むものであることができる。例として、セチルアルコール、ステアリルアルコール及びオレイルアルコールを挙げることができる。

脂肪アルコールは好ましくはオキシエチレン化又はグリセロール化している。

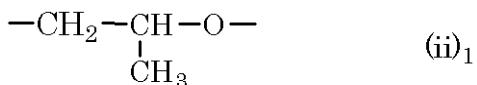
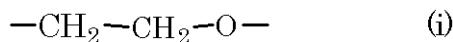
本発明に従うオキシエチレン化した脂肪アルコールは以下の構造の純粋な脂肪アルコールである：30



式中：

Rは、8～40、好ましくは8～30の炭素原子を含む飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐した基を意味し、

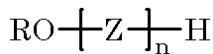
Zは、それぞれ以下の式のオキシエチレン化した（i）及び／又はオキシプロピレン化した（ii）<sub>1</sub>及び（ii）<sub>2</sub>基を表し：40



mは、エチレンオキシド基（i）及び／又はプロピレンオキシド基（ii）<sub>1</sub>又は（ii）<sub>2</sub>の数を表し、1～250、好ましくは2～100の範囲である。

## 【0048】

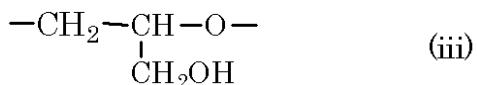
グリセロール化した脂肪アルコールは、以下の構造の全ての純粋な脂肪アルコールを意味する：



式中、

Rは、8～40、好ましくは8～30の炭素原子を含む飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐した基を意味し、

Zは以下の式のグリセロール化した基(iii)を表す：



nは、グリセロール基(iii)の数を表し、1～30、好ましくは1～10である。

本発明に従う特に好ましいオキシエチレン化した脂肪アルコールは、10～20の炭素原子を含みかつ2～40のエチレンオキシド基を含む、飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐した脂肪アルコールである。

10

20

20

## 【0049】

オキシアルキレン化した脂肪アルコール型の化合物として、特に以下の市販品を挙げることができる：

Mergital LM2(コグニス(Cognis)) [ラウリルアルコール2 EO]；

Ifralan L12(イフラケム(Ifrachem))及びRewopal 12(ゴールドシュミット(Goldschmidt))「ラウリルアルコール12 EO」；

Empilan KA 2.5/90 FL(アルブライトアンドウィルソン(Albright & Wilson))及びMergital BL309(コグニス(Cognis)) [デシルアルコール3 EO]；

Empilan KA 5/90 FL(アルブライトアンドウィルソン(Albright & Wilson))及びMergital BL589(コグニス(Cognis)) [デシルアルコール5 EO]；

Brij 58(ユニケマ(Uniqema))及びSimulsol 58(セピック(Seppic)) [セチルアルコール20 EO]；

Emulgin 05(コグニス(Cognis)) [オレオセチルアルコール5 EO]；

Mergital OC30(コグニス(Cognis)) [オレオセチルアルコール30 EO]；

Brij 72(ユニケマ(Uniqema)) [ステアリルアルコール2 EO]；

Brij 76(ユニケマ(Uniqema)) [ステアリルアルコール10 EO]；

Brij 78P(ユニケマ(Uniqema)) [ステアリルアルコール20 EO]；

Brij 700(ユニケマ(Uniqema)) [ステアリルアルコール100 EO]；

Emulgin B1(コグニス(Cognis)) [セチルステアリルアルコール12 EO]；

Emulgin L(コグニス(Cognis)) [セチルアルコール9 EO及び2 PO]；

Witconol APM(ゴールドシュミット(Goldschmidt)) [ミリスチルアルコール3 PO]。

30

40

40

## 【0050】

グリセロール化した脂肪アルコール型の化合物として、特に以下の挙げることができる：4モルのグリセロールを含むラウリルアルコール(INPC名：ポリグリセリル-4ラウリルエーテル)、4モルのグリセロールを含むオレイルアルコール(INPC名：ポリグリセリル-4オレイルエーテル)、2モルのグリセロールを含むオレイルアルコール(INPC名：ポリグリセリル-2オレイルエーテル)、2モルのグリセロールを含むセテアリルアルコール、6モルのグリセロールを含むセテアリルアルコール、6モルのグリセロールを含むオレオセチルアルコール、及び6モルのグリセロールを含むオクタデ

50

カノール。

脂肪アルコールは複数の脂肪アルコールの混合物として存在することができ、すなわち、市販品では、複数種類の脂肪アルコールが混合物の形態で共に存在することがある。

脂肪アルコールは組成物中に、組成物の全質量の、好ましくは0.05質量%～30質量%、より好ましくは0.5質量%～20質量%の質量比で存在する。

【0051】

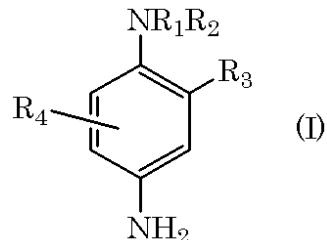
本発明に従って使用することができる酸化染料を酸化塩基及び/又はカプラーから選択する。

本発明に従う組成物は、好ましくは少なくとも一つの酸化塩基を含む。

本発明に即して使用することができる酸化塩基を、酸化染色で常用するものから選択し、これらのうちで特にオルト-及びパラ-フェニレンジアミン、二重塩基、オルト-及びパラ-アミノフェノール、ヘテロ環塩基、及びさらにこれらの酸との付加塩を挙げることができる。

特に以下を挙げることができる：

- (I) 以下の式(I)のパラ-フェニレンジアミン及びその酸との付加塩：



10

20

式中：

R<sub>1</sub>は水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル基、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基又は窒素含有基、フェニル基又は4'-アミノフェニル基で置換されたC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基を表す；

R<sub>2</sub>は水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル基、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基又は窒素含有基で置換されたC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基を表す；

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はさらにこれらが有する窒素原子と共に5-又は6-員の窒素含有ヘテロ環を形成し、該環は任意に一又は複数のアルキル、ヒドロキシル又はウレイド基で置換されていてもよく；

R<sub>3</sub>は水素原子、ハロゲン原子、例えば塩素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、スルホ基、カルボキシル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ヒドロキシアルコキシ基、アセチルアミノ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ基、メシルアミノ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ基又はカルバモイルアミノ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ基を表す；

R<sub>4</sub>は水素原子又はハロゲン原子又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基を表す。

30

40

【0052】

上記の式(I)の窒素含有基のうち、特に以下を挙げることができる：アミノ、モノ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキルアミノ、ジ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキルアミノ、トリ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキルアミノ、モノヒドロキシ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキルアミノ、イミダゾリニウム及びアンモニウム基。

上記の式(I)のパラ-フェニレンジアミンのうち、特に以下を挙げることができる：パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルエンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、4

50

- アミノ - N , N - ジエチル - 3 - メチルアニリン、N , N - ビス ( - - ヒドロキシエチル ) - パラ - フェニレンジアミン、4 - アミノ - N , N - ビス ( - - ヒドロキシエチル ) - 2 - メチルアニリン、4 - アミノ - N , N - ビス ( - - ヒドロキシエチル ) - 2 - クロロアニリン、2 - - ヒドロキシエチル - パラ - フェニレンジアミン、2 - フルオロ - パラ - フェニレンジアミン、2 - イソプロピル - パラ - フェニレンジアミン、N - ( - - ヒドロキシプロピル ) - パラ - フェニレンジアミン、2 - ヒドロキシメチル - パラ - フェニレンジアミン、N , N - ジメチル - 3 - メチル - パラ - フェニレンジアミン、N - エチル - N - ( - - ヒドロキシエチル ) - パラ - フェニレンジアミン、N - ( - - ヒドロキシプロピル ) - パラ - フェニレンジアミン、N - ( 4 ' - アミノフェニル ) - パラ - フェニレンジアミン、N - フェニル - パラ - フェニレンジアミン、及び 2 - - ヒドロキシエチルオキシ - パラ - フェニレンジアミン、2 - - アセチルアミノエチルオキシ - パラ - フェニレンジアミン、N - ( - メトキシエチル ) - パラ - フェニレンジアミン、2 - メチル - 1 - N - - ヒドロキシエチル - パラ - フェニレンジアミン、及びこれらの酸との付加塩。  
10

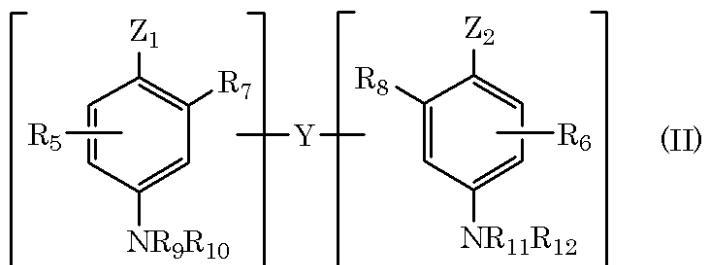
## 【0053】

上記の式 ( I ) のパラ - フェニレンジアミンのうち、特に好ましいのは以下のものである：パラ - フェニレンジアミン、パラ - トルエンジアミン、2 - イソプロピル - パラ - フェニレンジアミン、2 - - ヒドロキシエチル - パラ - フェニレンジアミン、2 - - ヒドロキシエチルオキシ - パラ - フェニレンジアミン、2 , 6 - ジメチル - パラ - フェニレンジアミン、2 , 6 - ジエチル - パラ - フェニレンジアミン、2 , 3 - ジメチル - パラ - フェニレン - ジアミン、N , N - ビス ( - - ヒドロキシエチル ) - パラ - フェニレンジアミン及び 2 - クロロ - パラ - フェニレンジアミン、及びこれらの酸との付加塩。  
20

## 【0054】

- (II) 本発明に従うと、二重塩基という用語は、アミノ及び / 又はヒドロキシル基を有する少なくとも二つの芳香族核を含む化合物を意味する。

本発明に従う染色組成物において酸化塩基として使用することができる二重塩基のうち、特に以下の式 ( II ) に相当する化合物及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる  
：



式中：

- Z<sub>1</sub> 及び Z<sub>2</sub> は、同一又は異なってもよく、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基又は結合手 Y で置換されていてもよいヒドロキシル基又は - NH<sub>2</sub> 基を表し；  
40

- 結合手 Y は 1 ~ 14 の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキレン鎖を表し、該鎖は、一又は複数の窒素含有基及び / 又は一又は複数のヘテロ原子、例えば酸素、硫黄又は窒素原子によって中断されていてもよく、又はそれらが末端であってもよく、かつ任意に一又は複数のヒドロキシル又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルコキシ基で置換されていてもよく；

- R<sub>5</sub> 及び R<sub>6</sub> は水素原子又はハロゲン原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> モノヒドロキシアルキル基、C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> ポリヒドロキシアルキル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アミノアルキル基又は結合手 Y を表し；

- R<sub>7</sub> 、 R<sub>8</sub> 、 R<sub>9</sub> 、 R<sub>10</sub> 、 R<sub>11</sub> 及び R<sub>12</sub> は、同一又は異なってもよく、水素原子、結合手 Y 又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基を表し；  
50

式(II)の化合物は分子当たり唯一の結合手Yを含むことが理解される。

【0055】

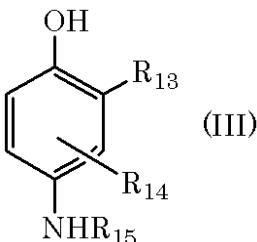
上記の式(II)の窒素含有基のうち、特にアミノ、モノ( $C_1 \sim C_4$ )アルキルアミノ、ジ( $C_1 \sim C_4$ )アルキルアミノ、トリ( $C_1 \sim C_4$ )アルキルアミノ、モノヒドロキシ( $C_1 \sim C_4$ )アルキルアミノ、イミダゾリニウム及びアンモニウム基を挙げることができる。

上記の式(II)の二重塩基のうち、特に以下を挙げることができる： $N$ 、 $N'$ -ビス(-ヒドロキシエチル)、 $N$ 、 $N'$ -ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール、 $N$ 、 $N'$ -ビス(-ヒドロキシエチル)- $N$ 、 $N'$ -ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、 $N$ 、 $N'$ -ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、 $N$ 、 $N'$ -ビス(-ヒドロキシエチル)- $N$ 、 $N'$ -ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、 $N$ 、 $N'$ -ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、 $N$ 、 $N'$ -ビス(エチル)- $N$ 、 $N'$ -ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミン及び1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,6-ジオキサオクタン、及びこれらの酸との付加塩。10

式(II)のこれらの二重塩基のうちで、 $N$ 、 $N'$ -ビス(-ヒドロキシエチル)- $N$ 、 $N'$ -ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール及び1,8-ビス(2,5-ジアミノフェノキシ)-3,6-ジオキサオクタン、又はこれらの酸との付加塩が特に挙げられる。

【0056】

- (III) 以下の式(III)に対応するパラ-アミノフェノール及びこれらの酸との付加塩：20



30

式中：

$R_{13}$ は水素原子、ハロゲン原子、例えばフッ素、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ モノヒドロキシアルキル基、( $C_1 \sim C_4$ )アルコキシ( $C_1 \sim C_4$ )アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アミノアルキル基又はヒドロキシ( $C_1 \sim C_4$ )アルキルアミノ( $C_1 \sim C_4$ )アルキル基を表し、

$R_{14}$ は水素原子、ハロゲン原子、例えばフッ素、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アミノアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ シアノアルキル基又は( $C_1 \sim C_4$ )アルコキシ( $C_1 \sim C_4$ )アルキル基を表し、

$R_{15}$ は水素原子又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表す。

40

上記の式(III)のパラ-アミノフェノールのうち、特に以下を挙げることができる：パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール及び4-アミノ-2-(ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール、及びこれらの酸との付加塩。

【0057】

- (IV) 本発明に即して酸化塩基として使用することができるオルト-アミノフェノールを特に以下から選択する：2-アミノフェノール、2-アミノ-1-ヒドロキシ-5-メチルベンゼン、2-アミノ-1-ヒドロキシ-6-メチルベンゼン及び5-アセタミド

50

- 2 - アミノフェノール、及びこれらの酸との付加塩。

- (V) 本発明に従う染料組成物で酸化塩基として使用することができるヘテロ環塩基のうち、以下を特に挙げることができる：ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体、及びこれらの酸との付加塩。

ピリジン誘導体のうち、例えば特許 G B 1 0 2 6 9 7 8 及び G B 1 1 5 3 1 9 6 に記載された化合物、例えば以下のものを特に挙げることができる：2, 5 - ジアミノピリジン、2 - (4 - メトキシフェニル)アミノ - 3 - アミノピリジン、2, 3 - ジアミノ - 6 - メトキシピリジン、2 - (-メトキシエチル)アミノ - 3 - アミノ - 6 - メトキシピリジン及び3, 4 - ジアミノピリジン、及びこれらの酸との付加塩。

【0058】

ピリミジン誘導体のうち、例えばドイツ特許 D E 2 3 5 9 3 9 9 又は日本特許 J P 8 8 - 1 6 9 5 7 1 及び J P 9 1 - 1 0 6 5 9 又は特許出願 W O 9 6 / 1 5 7 6 5 に記載された化合物、例えば以下のものを特に挙げることができる：2, 4, 5, 6 - テトラアミノピリミジン、4 - ヒドロキシ - 2, 5, 6 - トリアミノピリミジン、2 - ヒドロキシ - 4, 5, 6 - トリアミノピリミジン、2, 4 - ジヒドロキシ - 5, 6 - ジアミノピリミジン及び2, 5, 6 - トリアミノピリミジン、及びピラゾロピリミジン誘導体、例えば特許出願 F R - A - 2 7 5 0 0 4 8 に挙げられているもの、及びそれらのうち以下を挙げができる：ピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3, 7 - ジアミン；2, 5 - ジメチルピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3, 7 - ジアミン；ピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3, 5 - ジアミン；2, 7 - ジメチルピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3, 5 - ジアミン；3 - アミノピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 5 - オール；3 - アミノピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3 - イルアミノ)エタノール；2 - (7 - アミノピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3 - イルアミノ)エタノール；2 - [(3 - アミノピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 7 - イル) (2 - ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール；2 - [(7 - アミノピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3 - イル) (2 - ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール；5, 6 - ジメチルピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3, 7 - ジアミン；2, 6 - ジメチルピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3, 7 - ジアミン；2, 5, N 7, N 7 - テトラメチルピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3, 7 - ジアミン及び3 - アミノ - 5 - メチル - 7 - イミダゾリルプロピルアミノピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン、及びこれらの付加塩及び互変異性体がある場合にはこれらの互変異性体、及びこれらの酸との付加塩。

【0059】

ピラゾール誘導体のうち、特許 D E 3 8 4 3 8 9 2 、 D E 4 1 3 3 9 5 7 及び特許出願 W O 9 4 / 0 8 9 6 9 、 W O 9 4 / 0 8 9 7 0 、 F R - A - 2 7 3 3 7 4 9 及び D E 1 9 5 4 3 9 8 8 に記載された化合物、例えば以下のものを挙げができる：4, 5 - ジアミノ - 1 - メチルピラゾール、3, 4 - ジアミノピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - (4' - クロロベンジル)ピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1, 3 - ジメチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 3 - メチル - 1 - フェニルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - メチル - 3 - フェニルピラゾール、4 - アミノ - 1, 3 - ジメチル - 5 - ヒドロジノピラゾール、1 - ベンジル - 4, 5 - ジアミノ - 3 - メチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 3 - t - ブチル - 1 - メチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - t - ブチル - 3 - メチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - (-ヒドロキシエチル) - 3 - メチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - エチル - 3 - メチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - エチル - 3 - (4' - メトキシフェニル)ピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 3 - ヒドロキシメチル - 1 - メチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 3 - ヒドロキシメチル - 1 - イソプロピルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 3 - メチル - 1 - イソプロピルピラゾール、4 - アミノ - 5 - (2' - アミノエチル)アミノ - 1, 3 - ジメチルピラゾール、3, 4, 5 - トリアミノピラゾール、1 -

10

20

30

40

50

メチル - 3 , 4 , 5 - トリアミノピラゾール、3 , 5 - ジアミノ - 1 - メチル - 4 - メチルアミノピラゾール及び3 , 5 - ジアミノ - 4 - ( - ヒドロキシエチル)アミノ - 1 - メチルピラゾール、及びこれらの酸との付加塩。

本発明に従うと、酸化塩基は好ましくは本組成物の全質量の約0.0005質量%~12質量%、より好ましくは該全質量の約0.005質量%~8質量%存在する。

#### 【0060】

本発明に従う染色方法で使用することができるカプラーは、酸化染色組成物で通常使用されるもの、すなわち以下のものである：メタ - アミノフェノール、メタ - フェニレンジアミン、メタ - ジフェノール、ナフトール及びヘテロ環カプラー、例えばインドール誘導体、インドリン誘導体、セサモール及びその誘導体、ピリジン誘導体、ピラゾロトリアゾール誘導体、ピラゾロン、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾキサゾール、1 , 3 - ベンゾジオキソール及びキノリン、及びこれらの酸との付加塩。

これらのカプラーをより詳細には以下から選択する：2 , 4 - ジアミノ - 1 - ( - ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2 - メチル - 5 - アミノフェノール、5 - N - ( - ヒドロキシエチル)アミノ - 2 - メチルフェノール、3 - アミノフェノール、1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、1 , 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン、4 - クロロ - 1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、2 - アミノ - 4 - ( - ヒドロキシエチルアミノ) - 1 - メトキシベンゼン、1 , 3 - ジアミノベンゼン、1 , 3 - ビス(2 , 4 - ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール、1 - アミノ - 2 - メトキシ - 4 , 5 - メチレンジオキシベンゼン、 - ナフトール、6 - ヒドロキシインドール、4 - ヒドロキシインドール、4 - ヒドロキシ - N - メチルインドール、6 - ヒドロキシインドリン、2 , 6 - ジヒドロキシ - 4 メチルピリジン、1 H - 3 - メチルピラゾール - 5 - オン、1 - フェニル - 3 - メチルピラゾール - 5 - オン、2 - アミノ - 3 - ヒドロキシピリジン、3 , 6 - ジメチルピラゾロ[3 , 2 - c] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール及び2 , 6 - ジメチルピラゾロ[1 , 5 - b] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール、及びこれらの酸との付加塩。

#### 【0061】

これらが存在する場合、これらのカプラーは組成物の全質量の好ましくは約0.0001質量%~10質量%、より好ましくは約0.005質量%~5質量%存在する。

一般に、酸化塩基及びカプラーの酸との付加塩を特に、ヒドロクロリド、ヒドロブロミド、スルフェート、タータレート、ラクテート及びアセテートから選択する。

本発明に従う組成物は上記の酸化染料に加えてさらに、きらめきのある色合いを強化するために直接染料を含むことができる。これらの直接染料を特に中性、カチオン性又はアニオン性ニトロ染料、アゾ染料又はアントラキノン染料から、組成物の全質量の約0.001質量%~20質量%、好ましくは0.01質量%~10質量%の質量比で選択することができる。

組成物(A)及び/又は組成物(B)はさらに、本発明の会合性ポリマーと異なる少なくとも一つのカチオン性又は両性実質ポリマーを含むことができる。

#### 【0062】

本発明の目的のために、“カチオン性ポリマー”という用語は、カチオン性基及び/又はカチオン性基にイオン化することが可能な基を含む全てのポリマーを意味する。

本発明に従って使用することができるカチオン性実質ポリマーを、毛髪の化粧特性を改良するものとして既に自体公知のすべてのもの、すなわち特に特許出願E P - A - 337 354及びフランス特許F R - 2 270 846、2 383 660、2 598 611、2 470 596及び2 519 863に記載されたものから選択することができる。

好ましいカチオン性ポリマーを以下から選択する：第1、第2、第3及び/又は4級アミン基を含む単位であってポリマー主鎖の部分を形成するか又はそれに直接結合する側鎖置換基が有してもよいものを含むもの。

一般に使用されるカチオン性ポリマーは、約500~5×10<sup>6</sup>、好ましくは約10<sup>3</sup>~3×10<sup>6</sup>の数平均分子量を有する。

10

20

30

40

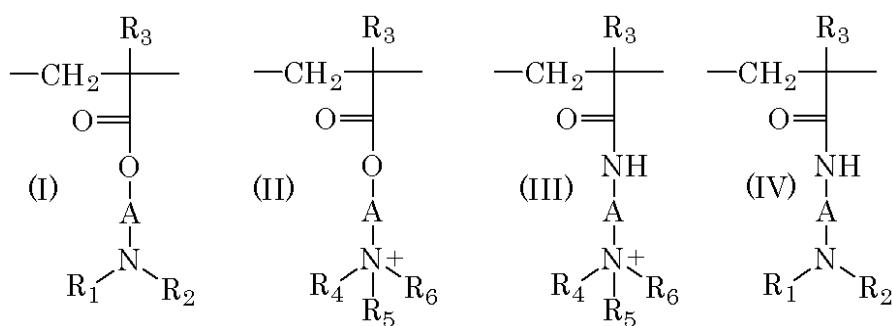
50

カチオン性ポリマーのうち、特にポリアミン、ポリアミノアミド及びポリ4級アンモニウム型のポリマーを挙げることができる。

【0063】

これらは公知の製品である。これらは特にフランス特許No. 2 505 348 及び 2 542 997 に記載されている。これらのポリマーのうち、以下を挙げることができる：

(1) アクリル酸又はメタクリル酸エステル又はアミドから誘導され、かつ以下の式(I)、(II)、(III)又は(IV)の少なくとも一つの単位を含むホモポリマー又はコポリマー：



10

式中：

$R_3$  は同一又は異なることができ、水素原子又は  $CH_3$  基を意味し；

$A$  は同一又は異なることができ、炭素原子数 1 ~ 6 の、好ましくは炭素原子数 2 又は 3 の直鎖又は分岐したアルキル基又は炭素原子数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基を表し；

$R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は、同一又は異なることができ、1 ~ 6 の炭素原子を含むアルキル基を表し；

$R_1$  及び  $R_2$  は、同一又は異なることができ、水素原子又は 1 ~ 6 の炭素原子を含むアルキル基、好ましくはメチル又はエチルを表し；

$X$  は無機又は有機酸から誘導したアニオン、例えばメトスルフェートアニオン又はハライド、例えばクロリド又はプロミドを意味する。

30

群(1)のポリマーはさらに、以下の群から選択することができるコモノマーから誘導する一又は複数の単位を含むことができる：アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、窒素を低級( $C_1$  ~  $C_4$ )アルキルで置換したアクリルアミド及びメタクリルアミド、アクリル酸又はメタクリル酸又はこれらのエステル、ビニルラクタム、例えばビニルピロリドン又はビニルカプロラクタム、及びビニルエステル。従って、群(1)のこれらのポリマーのうち、以下を挙げることができる：

【0064】

- ジメチルスルフェート又はジメチルハライドで4級化したジメチルアミノエチルメタクリレートとアクリルアミドとのコポリマー、例えばハーキュリーズ(Hercules)社によりHercoflocの名称で市販されている製品、

- メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド及びアクリルアミドのコポリマー、例えば特許出願EP-A-080976に記載されかつチバガイギー(Ciba Geigy)社によりBina Quat P 100の名称で市販されているもの、

- メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトスルフェートとアクリルアミドとのコポリマーであって、ハーキュリーズ(Hercules)社によりRetenの名称で市販されているもの、

- 4級化されたか又はされていないビニルピロリドン/ジアルキルアミノアルキルアクリレート又はメタクリリートコポリマー、例えばISP社により“Gafquat”的名称で市販されている製品、例えば“Gafquat 734”又は“Gafquat 755”又は“Copolymer 845、958及び937”と呼ばれる製品。これらのポリマーはフランス特許2 077 143 及び 2 39

40

50

3 5 7 3 に詳細に記載されている、

- ジメチルアミノエチルメタクリレート / ビニルカプロラクタム / ビニルピロリドンターポリマー、例えばISP社によりGaffix VC 713の名称で市販されている製品、
- ビニルピロリドン / メタクリルアミドプロピルジメチルアミンコポリマー、特にISP社によりStyleze CC 10の名称で市販されているもの、及び
- 4級化したビニルピロリドン / ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドコポリマー、例えばISP社により“Gafquat HS 100”的名称で市販されている製品。

【0065】

(2) 4級アンモニウム基を含むセルロースエーテル誘導体、フランス特許1 4 9 2 5 9 7に記載され、かつ特にユニオン カーバイド (Union Carbide Corporation) 社により“JR”(JR 400、JR 125及びJR 30M)又は“LR”(LR 400又はLR 30M)の名称で市販されているポリマー。これらのポリマーはさらにCTFA辞書でヒドロキシエチルセルロースの4級アンモニウムとしても規定されており、これらはトリメチルアンモニウム基で置換したエポキシド基と反応したものである。

(3) カチオン性セルロース誘導体、例えば4級アンモニウム水溶性モノマーでグラフトしたセルロースコポリマー又はセルロース誘導体、特に米国特許4,131,576に記載されたもの、例えば特にメタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム又はジメチルジアリルアンモニウム塩でグラフトした、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル又はヒドロキシプロピルセルロースのようなヒドロキシアルキルセルロース。

この規定に対応する市販製品は、より詳細には、ナショナル スターチ (National Starch) 社により“Celquat L 200”及び“Celquat H 100”的名称で市販されている製品である。

(4) より詳細には米国特許3,589,578及び4,031,307に記載されたカチオン性多糖類、例えばカチオン性トリアルキルアンモニウム基を含むグアガム。2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウム塩(例えばクロリド)で変性したグアガムを例えば使用する。

これらの製品はメイホール (Meyhall) 社によりJaguar C13 S、Jaguar C 15、Jaguar C 17又はJaguar C162の商品名で市販されている。

【0066】

(5) ピペラジニル単位と直鎖又は分岐した鎖を含む2価アルキレン又はヒドロキシアルキレンとから成るポリマー、これらの鎖は酸素、硫黄又は窒素原子又は芳香環若しくはヘテロ環で中断されていてもよく、並びにこれらのポリマーの酸化及び/又は4級化製品。これらのポリマーは特にフランス特許2 1 6 2 0 2 5 及び 2 2 8 0 3 6 1 に記載されている。

(6) 酸化合物とポリアミンとの重縮合により特に製造した水溶性ポリアミノアミド；これらのポリアミノアミドを以下のもので架橋することができ：エピハロヒドリン、ジエポキシド、ジ無水物、不飽和ジ無水物、ビス不飽和誘導体、ビスハロヒドリン、ビスマゼチジニウム、ビスハロアシルジアミン、ビスマルキルハライド又はビスハロヒドリン、ビスマゼチジニウム、ビスハロアシルジアミン、ビスマルキルハライド、エピハロヒドリン、ジエポキシド又はビス不飽和誘導体に対して反応性である2官能性化合物の反応から得られたオリゴマー；架橋剤をポリアミノアミドのアミン基当たり0.025~0.35モルの範囲の比率で使用し；これらのポリアミノアミドをアルキル化することができ、又はこれらが一又は複数の第3アミン官能基を含む場合は4級化することができる。これらのポリマーは特にフランス特許2 2 5 2 8 4 0 及び 2 3 6 8 5 0 8 に記載されている。

【0067】

(7) ポリアルキレンポリアミンとポリカルボン酸との縮合、次いで2官能性剤とのアルキル化によって得られたポリアミノアミド誘導体。例えば以下を挙げることができる：アジピン酸 / ジアルキルアミノヒドロキシアルキルジアルキレントリアミンポリマー、ここで、アルキル基は1~4の炭素原子を含み、好ましくはメチル、エチル又はプロピルを意

10

20

30

40

50

味する。これらのポリマーは特にフランス特許 1 583 363 に記載されている。

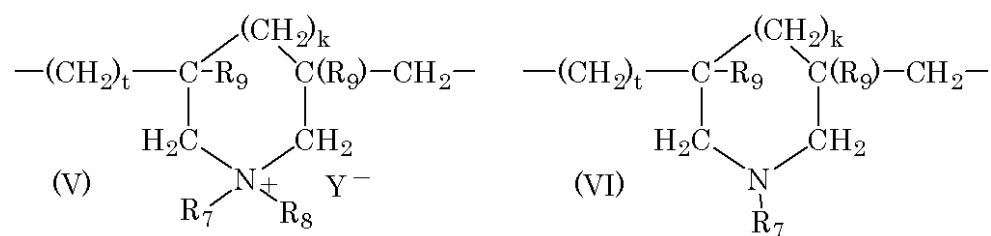
これらの誘導体のうち、特にアジピン酸／ジメチルアミノヒドロキシプロピル／ジエチレントリアミンポリマーを挙げることができ、これはサンド（Sandoz）社により“Cartartetine F、F4又はF8”の名称で市販されている。

(8) 2つの第1アミン基と少なくとも1つの第2アミン基を含むポリアルキレンポリアミンとジグリコール酸及び3~6の炭素原子を有する飽和脂肪族ジカルボン酸から選択するジカルボン酸との反応によって得られたポリマー。ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸のモル比は0.8:1~1.4:1であり；この反応から得られたポリアミノアミドをエピクロロヒドリンと、ポリアミノアミドの第2アミン基に対するエピクロロヒドリンのモル比を0.5:1~1.8:1の比率で反応させる。これらのポリマーは特に米国特許3,227,615及び2,961,347に記載されている。

この型のポリマーは特には、ハーキュリーズ (Hercules Inc.) 社により "Hercosett 57" の名称で、又はアジピン酸 / エポキシプロピル / ジエチレン - トリアミンのコポリマーの場合はハーキュリーズ (Hercules) 社により "PD 170" 又は "Delsette 101" の名称で市販されている。

〔 0 0 6 8 〕

(9) アルキルジアリルアミン又はジアルキルジアリルアンモニウムの環状ポリマー、例えば鎖の主要構成体として式(V)又は(VI)に対応する単位を含むホモポリマー又はコポリマー：

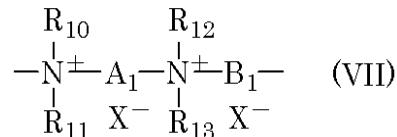


式中、 $k$  及び  $t$  は 0 又は 1 に等しく、 $k + t$  の合計は 1 に等しく； $R_9$  は水素原子又はメチル基を意味し； $R_7$  及び  $R_8$  は、相互に独立に、1 ~ 6 の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはアルキル基が 1 ~ 5 の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、低級 ( $C_1$  ~  $C_4$ ) アミドアルキル基を意味し、又は  $R_7$  と  $R_8$  はこれらが結合する窒素原子と共にヘテロ環基、例えばピペリジル又はモルホリニルを意味することができ； $R_7$  及び  $R_8$  は、相互に独立に、好ましくは 1 ~ 4 の炭素原子を有するアルキル基を意味し； $Y^-$  はアニオン、例えばプロミド、クロリド、アセテート、ボレート、シトарат、タータレート、ビスルフェート、ビスルファイト、スルフェート又はホスフェートである。これらのポリマーは特にフランス特許 2 0 8 0 7 5 9 及びその追加特許 2 1 9 0 4 0 6 に記載されている。

上記のポリマーのうち、特にカルゴン (Calgon) 社により “Merquat 100” の名称で市販されているジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマー (及びその質量平均分子量が小さい同族体) 及び “Merquat 550” の名称で市販するジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドとのコポリマーを挙げることができる。

〔 0 0 6 9 〕

(10) 以下の式に相当する繰り返し単位を含む4級ジアンモニウムポリマー:



式(VII)中：

$R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ は、同一又は異なってもよく、1～6の炭素原子を含む脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族基又は低級ヒドロキシアルキル脂肪族基を表し、又は $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ は、一緒になって又は個別に、これらが結合する窒素原子と共に、窒素原子以外の第2のヘテロ原子を含んでもよいヘテロ環基を形成し、又は $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ はニトリル、エステル、アシル又はアミド基又は $-CO-O-R_{14}-D$ 又は $-CO-NH-R_{14}-D$ 基で置換した直鎖又は分岐した $C_1-C_6$ アルキル基を表し、式中 $R_{14}$ はアルキレンであり、Dは4級アンモニウム基である；

$A_1$ 及び $B_1$ は2～6の炭素原子を含むポリメチレン基を表し、これは直鎖又は分岐し、飽和又は不飽和であってもよく、かつ主鎖に結合し又は挿入される一又は複数の芳香環、又は一又は複数の酸素又は硫黄原子又はスルホキシド、スルホン、ジスフィド、アミノ、アルキルアミノ、ヒドロキシル、4級アンモニウム、ウレイド、アミド又はエステル基を含むことができ、かつ

$X^-$ は無機又は有機酸から誘導するアニオンを意味し；

【0070】

$A_1$ 、 $R_{10}$ 及び $R_{12}$ は、これらが結合する二つの窒素原子と共に、ピペラジン環を形成することができ；さらに $A_1$ が直鎖又は分岐した、飽和又は不飽和のアルキレン又はヒドロキシアルキレン基である場合、 $B_1$ はさらに基 $-(CH_2)_n-CO-D-O-C-(CH_2)_n-$ を意味することができ、式中、nは1～100、好ましくは1～50であり、かつDは以下を意味する：

a) 式： $-O-Z-O-$ のグリコール残基、式中Zは直鎖又は分岐した炭化水素を主体とする基又は以下の式の一つに対応する基を意味する：



式中、x及びyは1～4の整数を意味し、規定したかつ特定の重合度を表し、又は平均重合度を表す1～4のいずれかの数を表す；

b) ビス第2ジアミン残基、例えばピペラジン誘導体；

c) 式： $-NH-Y-NH-$ のビス第1ジアミン残基、式中Yは直鎖又は分岐した炭化水素を主体とする基又は2価の基 $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$ を表し；

d) 式： $-NH-CO-NH-$ のウレイレン基。

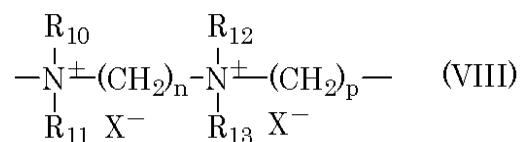
$X^-$ は好ましくはアニオン、例えばクロリド又はプロミドである。

これらのポリマーは、一般に1,000～100,000である数平均分子量を有する。

この型のポリマーは特に以下に記載されている：フランス特許2 320 330、2 270 846、2 316 271、2 336 434及び2 413 907及び米国特許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及び4,027,020。

【0071】

以下の式(VIII)に対応する繰り返し単位から成るポリマーを特に使用することができる：



式中、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ は、同一又は異なってもよく、約1～4の炭素原子を

10

20

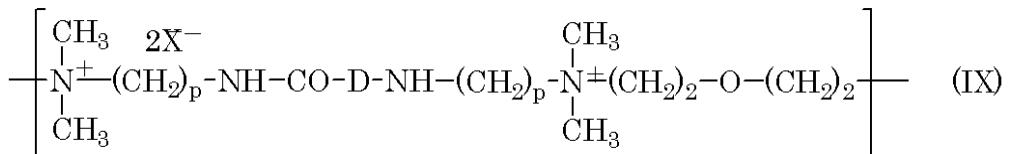
30

40

50

含むアルキル又はヒドロキシアルキル基を意味し、n 及び p は約 2 ~ 20 の範囲の整数であり、かつ X<sup>-</sup> は無機又は有機酸から誘導するアニオンである。

(11) 式 (IX) の繰り返し単位から成るポリ 4 級アンモニウムポリマー：



10

式中、p は約 1 ~ 6 の範囲の整数を意味し、D は何も意味しないか又は基 - (CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub> - CO - を表すことができ、式中 r は 4 又は 7 に等しい数を意味し、X<sup>-</sup> は無機又は有機酸から誘導するアニオンである。

式 (IX) の単位を含むカチオン性ポリマーは、特許出願 E P - A - 1 2 2 3 2 4 に特に記載されており、かつ米国特許 4,157,388, 4,390,689, 4,702,906 及び 4,719,282 に記載された方法に従って製造することができる。

#### 【0072】

これらのポリマーのうち優先的であるのは、炭素 - 13 NMR で測定して 100,000 より小さい分子量を有し、式中 p が 3 ありかつ以下の場合である：

a) D が - (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> - CO - 基を表し、X が塩素原子を意味し、炭素 - 13 NMR ( <sup>13</sup>C NMR ) で測定した分子量が約 5,600 であるもの；この型のポリマーはミラノール (Miranol) 社により Mirapol - AD1 の名称で市販されている。

b) D が - (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> - CO - 基を表し、X が塩素原子を意味し、炭素 - 13 NMR ( <sup>13</sup>C NMR ) で測定した分子量が約 8,100 であるもの；この型のポリマーはミラノール (Miranol) 社により Mirapol - AZ1 の名称で市販されている。

c) D が何も意味せず、X が塩素原子を意味し、炭素 - 13 NMR ( <sup>13</sup>C NMR ) で測定した分子量が約 25,500 であるもの；この型のポリマーはミラノール (Miranol) 社により Mirapol - A15 の名称で市販されている。

d) a) 及び c) 項に記載したポリマーに対応する単位から形成したブロックコポリマー、ミラノール (Miranol) 社により Mirapol - 9 ( <sup>13</sup>C NMR による分子量が約 7,800) 、 Mirapol - 175 ( <sup>13</sup>C NMR による分子量が約 8,000) 及び Mirapol - 95 ( <sup>13</sup>C NMR による分子量が約 12,500) の名称で市販されているもの。

p が 3 であり、D が何も意味せずかつ X が塩素原子を表し、炭素 - 13 NMR ( <sup>13</sup>C NMR ) で測定した分子量が約 25,500 である式 (IX) の単位を有するポリマーが、本発明に従ってさらに優先的である。

#### 【0073】

(12) ビニルピロリドン及びビニルイミダゾールの 4 級ポリマー、例えば BASF 社により Luviquat FC 905、FC 550 及び FC 370 の名称で市販されている製品。

(13) ポリアミン、例えばヘンケル (Henkel) が市販する Polyquart H、CTFA 辞書で“ポリエチレングリコール (15) タロウポリアミン”の名称で参照されているもの。

(14) 架橋したメタクリロイルオキシ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルキルトリ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アルキルアンモニウム塩ポリマー、例えばメチルクロリドで 4 級化したジメチルアミノエチルメタクリレートのホモ重合により、又はアクリルアミドとメチルクロリドで 4 級化したジメチルアミノエチルメタクリレートとの共重合により得られたポリマーを、ホモ重合又は共重合に引き続くオレフィン系不飽和を含む化合物、特にメチレンビスアクリルアミドで架橋することにより得られたポリマー。より詳細には、架橋したアクリルアミド / メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドコポリマー (質量で 20 / 80) を、鉛油中に該コポリマーを 50 質量 % 含む分散物の形態で使用することができる。本分散物は“Salcare (登録商標) SC 92”の名称でアライド コロイズ (Allied Colloids) 社により市販されている。さらに、鉛油又は液状エステル中に約 50 質量 % のホモポリマーを含

40

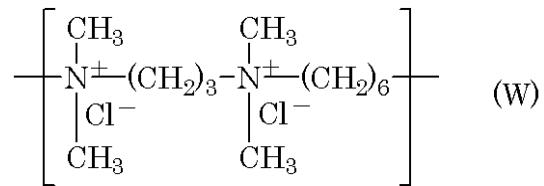
50

む架橋メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドホモポリマーも使用することができる。これらの分散物は“Salcare(登録商標)SC 95”及び“Salcare(登録商標)SC 96”の名称でアライドコロイズ(Allied Coloids)社により市販されている。

【0074】

本発明に即して使用することができる他のカチオン性ポリマーは、ポリアルキレンイミン、特にポリエチレンイミン、ビニルピリジン又はビニルピリジニウム単位を含むポリマー、ポリアミンとエピクロロヒドリンとの縮合物、4級ポリウレイン及びキチン誘導体である。

本発明に即して使用することができる全てのカチオン性ポリマーのうち、群(1)、(9)、(10)、(11)、(12)及び(14)のポリマーを使用することが好ましく、以下の式(W)の繰り返し単位を有し：

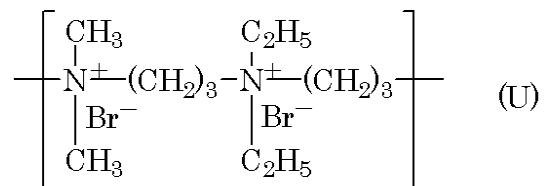


10

20

かつ特にゲル浸透クロマトグラフィーによって測定した分子量が9,500～9,900であるもの、

及び以下の式(U)の繰り返し単位を有し：



30

かつ特にゲル浸透クロマトグラフィーによって測定した分子量が約1,200であるものがより好ましい。

本発明に従う組成物における実質カチオン性ポリマーの濃度は、組成物の全質量に対して、0.01質量%～10質量%、好ましくは0.05質量%～5質量%より好ましくは0.1質量%～3質量%の範囲であることができる。

【0075】

両性ポリマー

本発明に従って使用することができる両性実質ポリマーを、ポリマー鎖中に不規則に分布したK及びM単位を含むポリマーから選択することができ、ここでKは少なくとも一つの塩基性窒素原子を含むモノマーから誘導する単位を意味し、かつMは一又は複数のカルボキシル又はスルホン基を含む酸性モノマーから誘導する単位を意味し、又はK及びMは双性イオン性カルボキシベタイン又はスルホベタインモノマーから誘導する基を意味することもでき；

K及びMはさらに、第1、第2、第3又は4級アミン基を含むカチオン性ポリマー鎖を意味することもでき、この場合、少なくとも一つのアミン基は炭化水素を主体とする基を介して結合したカルボキシル基又はスルホン基を有し、又はK及びMは-ジカルボキシルエチレン単位を含むポリマーの鎖の部分を形成し、この場合、カルボキシル基の一つは一又は複数の第1又は第2アミン基を含むポリアミンと反応させてある。

40

【0076】

50

上記の定義に対応する両性ポリマーをより詳細には好ましくは以下のポリマーから選択する：

(1) カルボキシル基を有するビニル化合物、たとえばより詳細にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸から誘導するモノマーと、少なくとも一つの塩基性原子を含む置換ビニル化合物、例えばより詳細にはジアルキルアミノアルキルメタクリレート及びアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド及びアクリルアミドから誘導する塩基性モノマーの共重合から得られるポリマー。これらの化合物は米国特許3,836,537に記載されている。さらに、ヘンケル(Henkel)社によりPoly quart KE 3033の名称で市販されている、ナトリウムアクリレート/アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドコポリマーを挙げることができる。 10

少なくとも一つの塩基性原子を含む置換ビニル化合物はさらにジアルキルジアリルアンモニウム塩、例えばジメチルジアリルアンモニウムクロリドであることができる。アクリル酸と後者のモノマーとのコポリマーは、カルゴン(Calgon)社によりMerquat 280、Merquat 295及びMerquat Plus 3330の名称で提供されている。

#### 【0077】

(2) 以下から誘導する単位を含むポリマー：

a) アルキル基で窒素原子が置換されたアクリルアミド及びメタクリルアミドから選択する少なくとも一つのモノマー、

b) 一又は複数の反応性カルボキシル基を含む少なくとも一つの酸性コモノマー、及び

c) 少なくとも一つの塩基性コモノマー、例えばアクリル酸及びメタクリル酸の第1、第2、第3及び4級アミン置換基を含むエステル及びジメチルアミノエチルメタクリレートをジメチル又はジエチルスルフェートで4級化した生成物。 20

本発明に従うより好ましいN-置換アクリルアミド又はメタクリルアミドはアルキル基が2~6の炭素原子を含む群であり、特にN-エチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、及び対応するメタクリルアミドである。

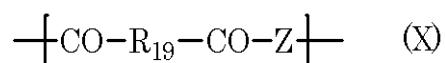
酸性コモノマーを特にアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及びフマル酸並びにマレイン酸又はフマル酸又は無水物の1~4の炭素原子を有するアルキルモノエステルから選択する。

塩基性コモノマーは好ましくはアミノエチル、ブチルアミノエチル、N,N'-ジメチルアミノエチル及びN-t-ブチルアミノエチルメタクリレートである。 30

CTFA名(第4版、1991年)がオクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、例えばナショナルスターチ(National Starch)社によりAmphomer又はLovocryl 47の名称で市販されている製品を特に使用する。

#### 【0078】

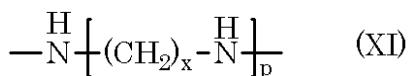
(3) 以下の一般式のポリアミノアミドから誘導した、部分的又は完全にアルキル化しつつ架橋したポリアミノアミド：



40

式中、 $\text{R}_{19}$ は飽和したジカルボン酸、エチレン系二重結合を含むモノ-又はジカルボキシル脂肪族酸、これらの酸の1~6の炭素原子を有する低級アルカノールとのエステルから誘導された2価の基又はこれらの酸のいずれか一つとビス(第1)又はビス(第2)アミンとの付加により誘導された基を表し、かつZはビス(第1)、モノ-又はビス(第2)ポリアルキレン-ポリアミンの基を表し、好ましくは以下を表す：

a) 60~100mol%の割合の以下の基



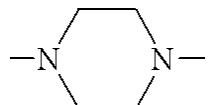
式中、 $x = 2$ かつ $p = 2$ 又は $3$ 、又は $x = 3$ かつ $p = 2$

この基をジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン又はジプロピレントリアミンから誘導する；

【0079】

b) 0~40 mol%の割合の上記の基(XI)、式中、 $x = 2$ かつ $p = 1$ であり、これをエチレンジアミンから誘導し、又はピペラジンから誘導する基である：

10



c) 0~20 mol%の割合の基- $\text{NH}-\text{(CH}_2)_6-\text{NH}-$ 、これをヘキサメチレンジアミンから誘導し、これらのポリアミノアミンは、エピハロヒドリン、ジエポキシド、ジ無水物及びビス-不飽和誘導体から選択する二官能性架橋剤を添加することによって架橋され、ポリアミノアミドのアミン基当たり架橋剤を0.025~0.35モル使用し、かつアクリル酸、クロロ酢酸又はアルカンスルトン又はこれらの塩の作用でアルキル化する。

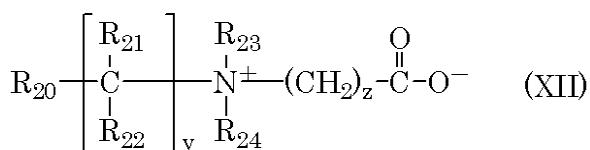
20

飽和したカルボン酸を好ましくは6~10の炭素原子を有する酸、例えばアジピン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸及び2,4,4-トリメチルアジピン酸、テレフタル酸及びエチレン系二重結合を含む酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸から選択する。

アルキル化で使用するアルカンスルトンは好ましくはプロパンスルトン又はブタンスルトンであり、アルキル化剤の塩は好ましくはナトリウム又はカリウム塩である。

【0080】

(4) 以下の式の双性イオン性単位を含むポリマー：



30

式中、 $\text{R}_{20}$ は重合可能な不飽和基、例えばアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド又はメタクリルアミド基を意味し、 $y$ 及び $z$ は1~3の整数を表し、 $\text{R}_{21}$ 及び $\text{R}_{22}$ は水素原子、メチル、エチル又はプロピルを表し、 $\text{R}_{23}$ 及び $\text{R}_{24}$ は水素原子又は $\text{R}_{23}$ 及び $\text{R}_{24}$ 中の炭素原子の合計が10を越えないアルキル基を表す。

40

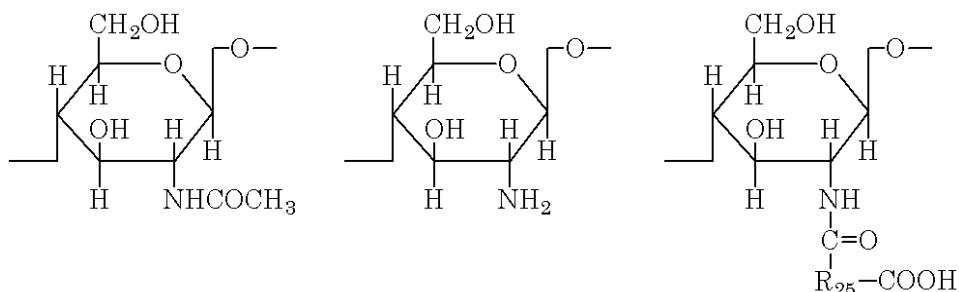
これらの単位を含むポリマーはさらに非双性イオン性モノマーから誘導する単位、例えばジメチル又はジエチルアミノエチルアクリレート又はメタクリレート又はアルキルアクリレート又はメタクリレート、アクリルアミド又はメタクリルアミド又はビニルアセテートを含むことができる。

例として、ブチルメタクリレート/ジメチルカルボキシメチルアンモニオエチルメタクリレートのコポリマー、例えばサンド(Sandoz)社によりDiaformer Z301の名称で市販されている製品を挙げることができる。

【0081】

(5) ポリマー鎖中に以下の式(XIII)、(XIV)及び(XV)に対応するモノマー単位と共に含むキトサンから誘導されたポリマー、これらは特にフランス特許2137684又は米国特許3,879,376に記載されている：

50



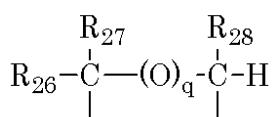
(XIII)

(XIV)

(XV)

10

単位(XIII)は0~30%の割合で、単位(XIV)は5~50%の割合でかつ単位(XV)は30~90%の割合で存在し、単位(XV)においてR<sub>25</sub>は以下の式の基を表す：



式中、 $q$  は 0 又は 1 を意味し；

20

$q = 0$  の場合、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$  及び  $R_{28}$  は、同一又は異なってもよく、それぞれ水素原子、メチル、ヒドロキシル、アセトキシ又はアミノ残基、一又は複数の窒素原子で任意に中断されていてもよくかつ / 又は一又は複数のアミン、ヒドロキシル、カルボキシル、アルキルチオ又はスルホン基で任意に置換されていてもよいモノアルキルアミン残基又はジアルキルアミン残基、アルキル基がアミノ残基を有するアルキルチオ残基を表し、この場合基  $R_{26}$ 、 $R_{27}$  及び  $R_{28}$  の少なくとも一つが水素原子であり；

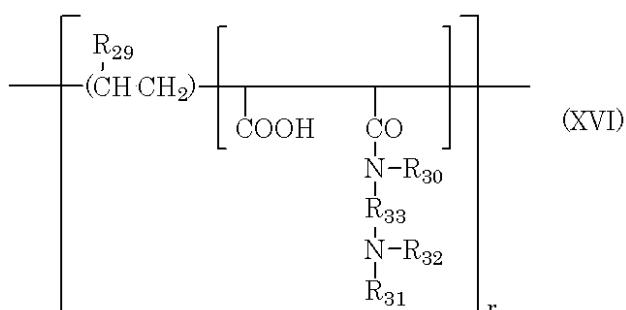
又は  $q = 1$  の場合、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$  及び  $R_{28}$  は、それぞれ水素原子を表し、並びにこれらの化合物と酸又は塩基とによって形成された塩。

この型のポリマーはより好ましくは 0 ~ 20 質量 % の単位 (XIII)、40 質量 % ~ 50 質量 % の単位 (XIV) 及び 40 質量 % ~ 50 質量 % の単位 (XV) を含み、この場合  $R_{25}$  は基 -  $C_6H_5$  -  $C_6H_5$  - を意味する。

— 2 —

(6) キトサンのN-カルボキシアルキル化から誘導されたポリマー、例えばN-カルボキシメチルキトサン又はN-カルボキシブチルキトサン、ジャン デカー (Jan Dekker) 社により“Evalsan”の名称で市販されているもの。

(7) 一般式(XVI)に対応するポリマー、例えばフランス特許1 400 366に記載されているもの：



40

式中、 $R_{29}$  は水素原子、 $CH_3O$ 、 $CH_3CH_2O$  又はフェニル基を表し、 $R_{30}$  は水素又は低級アルキル基、例えばメチル又はエチルを意味し、 $R_{31}$  は水素又は低級アルキル基、

50

例えばメチル又はエチルを意味し、 $R_{32}$ は低級アルキル基、例えばメチル又はエチル又は式： $-R_{33}-N(R_{31})_2$ に対応する基を意味し、式中 $R_{33}$ は $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 又は $-CH_2-CH(CH_3)-$ 基を表し、 $R_{31}$ は上記の意味を有し、

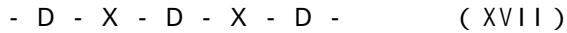
並びに6までの炭素原子を含むこれらの基のより高分子量の同族体を表し、

$r$ は分子量が500~6,000,000、好ましくは1,000~1,000,000となる数である。

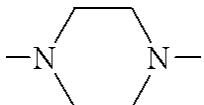
【0083】

(8) 以下から選択する $-D-X-D-X-$ 型の両性ポリマー：

a) 以下の式の少なくとも一つの単位を含む化合物にクロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムを作用させて得られたポリマー：



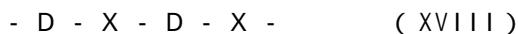
式中Dは基



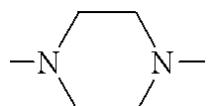
を意味し、

かつ、Xは記号E又はE'を意味し、E又はE'は、同一又は異なってもよく、主鎖中の7までの炭素原子を含む直鎖又は分岐した鎖を有するアルキレン基である2価の基を意味し、該基は未置換であるか又はヒドロキシル基で置換されており、かつ酸素、窒素及び硫黄原子に加えて1~3の芳香族及び/又はヘテロ環を含むことができ；該酸素、窒素及び硫黄原子はエーテル、チオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホニウム、アルキルアミン又はアルケニルアミン基、ヒドロキシル、ベンジルアミン、アミンオキシド、4級アンモニウム、アミド、イミド、アルコール、エステル及び/又はウレタン基の形態で存在し；

b) 以下の式のポリマー：



式中Dは基



を意味し、

かつ、Xは記号E又はE'を意味し、少なくとも一度はE'を意味し；Eは上記の意味を有し、かつE'は主鎖中の7までの炭素原子を有する直鎖又は分岐した鎖を有するアルキレン基である2価の基であり、該基は未置換であるか又は複数のヒドロキシル基で置換されており、かつ一又は複数の窒素原子を含み、該窒素原子はアルキル鎖で置換されており、該鎖は任意に酸素原子で中断されてもよくかつ必ず一又は複数のカルボキシル官能基又は一又は複数のヒドロキシル官能基を含み、かつクロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムとの反応によりベタイン化されている。

【0084】

(9)  $N,N$ -ジアルキルアミノアルキルアミン、例えば $N,N$ -ジメチルアミノプロピルアミンとのセミアミド化により、又は $N,N$ -ジアルカノールアミンとのセミエステル化により部分的に変性した( $C_1 \sim C_5$ )アルキルビニルエーテル/マレイン酸無水物コポリマー。これらのコポリマーはさらに他のビニルコモノマー、例えばビニルカプロラクタムを含むことができる。

本発明に従う特に好ましい両性ポリマーは群(1)のものである。

本発明に従うと、一又は複数の両性実質ポリマーは、組成物の全質量に対して、0.0

10

20

30

40

50

1質量%～10質量%、好ましくは0.05質量%～5質量%、さらに好ましくは0.1質量%～3質量%存在することができる。

本発明の組成物は好ましくは一又は複数の界面活性剤を含む。

界面活性剤を、単独であると混合物であるとを問わず、アニオン性、両性、ノニオン性、双性イオン性及びカチオン性界面活性剤から選択することができる。

本発明を実施するのに適する界面活性剤は特に以下のものである：

#### 【0085】

##### (i) アニオン性界面活性剤：

本発明に即して、単独又は混合物として使用することができるアニオン性界面活性剤の例として、特に以下の化合物の塩（特にアルカリ金属塩、特にナトリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩、アミノアルコール塩又はマグネシウム塩）を挙げることができるがこれに限定されない：アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルアミドエーテルスルフェート、アルキルアリールポリエーテルスルフェート、モノグリセリドスルフェート；アルキルスルホネート、アルキルホスフェート、アルキルアミドスルホネート、アルキルアリールスルホネート、-オレフィンスルホネート、パラフィンスルホネート；(C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>)アルキルスルホスクシネート、(C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>)アルキルエーテルスルホスクシネート、(C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>)アルキルアミドスルホスクシネート；(C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>)アルキルスルホアセテート；(C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>)アシルサルコシネート及び(C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>)アシルグルタメート。さらに以下を使用することができる：(C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>)アルキルポリグリコシドのカルボキシルエステル、例えばアルキルグルコシドシトレート、アルキルポリグリコシドタータレート及びアルキルポリグリコシドスルホスクシネート、アルキルスルホスクシナメート；アシルイセチオナート及びN-アシルタウレート、これらの種々の化合物の全てのアルキル又はアシル基は、好ましくは12～20の炭素原子を含み、かつアリール基は好ましくはフェニル又はベンジル基を意味する。なお使用することができるアニオン性界面活性剤のうち、さらに以下を挙げることができる：脂肪酸塩、例えばオレイン酸、リシノール酸、パルミチン酸及びステアリン酸塩、ココナッツ油酸又は水素添加したココナッツ油酸の塩；アシル基が8～20の炭素原子を含むアシルラクチレート。さらに以下を使用することも可能である：アルキルD-ガラクトシドウロン酸及びその塩、ポリオキシアルキレン化した(C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>)アルキルエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化した(C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>)アルキルアリールエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化した(C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>)アルキルアミドエーテルカルボン酸及びこれらの塩、特に2～50のアルキレンオキシド基、特にエチレンオキシド基を含むもの、及びこれらの混合物。

#### 【0086】

##### (ii) ノニオン性界面活性剤：

ノニオン性界面活性剤は、それ自体周知の化合物でもあり（この点に関して、M. R. Porter著、“Handbook of Surfactants”、Blackie & Son（グラスゴー及びロンドン）、1991年発行、116～178頁を参照）、本発明に即して、それらの性質は臨界的な特徴ではない。従って、これらを特に以下から選択することができ、かつそれに限定されない：例えば8～18の炭素原子を含む脂肪鎖を有するポリエトキシル化したか又はポリプロポキシル化したアルキルフェノール、-ジオール又はアルコール、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド基の数は特に2～50の範囲であることができる。エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマー、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの脂肪アルコールとの縮合物も挙げることができ；好ましくは2～30モルのエチレンオキシドを有するポリエトキシル化した脂肪アミド、平均で1～5、特に1.5～4のグリセロール基を含むポリグリセロール化した脂肪アミド；アルキルポリグリコシド、N-アルキルグルカミン誘導体、アミンオキシド、例えば(C<sub>10</sub>～C<sub>14</sub>)アルキルアミンオキシド又はN-アシルアミノプロピルモルホリンオキシド。アルキルポリグリコシドは、本発明に即して特に適切なノニオン性界面活性剤であることに留意する。

#### 【0087】

##### (iii) 両性又は双性イオン性界面活性剤：

10

20

30

40

50

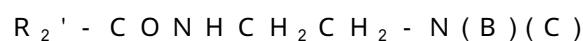
両性又は双性イオン性界面活性剤は、本発明に即してその性質は臨界的な特徴ではなく、該活性剤は特に以下のものであることができ、これに限定されない：脂肪族第2又は第3アミンの誘導体、該誘導体において脂肪族基は8～18の炭素原子を含む直鎖又は分岐した鎖であり、かつ少なくとも一つの水溶性化アニオン性基（例えばカルボキシレート、スルホネート、スルフェート、ホスフェート又はホスホネート）を含み；（C<sub>8</sub>～C<sub>20</sub>）アルキルベタイン、スルホベタイン、（C<sub>8</sub>～C<sub>20</sub>）アルキルアミド（C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>）アルキルベタイン又は（C<sub>8</sub>～C<sub>20</sub>）アルキルアミド（C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>）アルキルスルホベタインをさらに挙げることができる。

アミン誘導体のうち、Miranolの名称で市販されている製品を挙げることができ、これは米国特許2,528,378及び2,781,354に記載され、CTFA辞書（第3版、1982年）でアンホカルボキシグリシネート及びアンホカルボキシプロピオネートの名称で分類され、それぞれ以下の構造を有する：



式中：R<sub>2</sub>は、例えば加水分解したココナッツ油中に存在する酸R<sub>2</sub>-COOHの直鎖又は分岐した（C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>）アルキル基、ヘプチル、ノニル又はウンデシル基を意味し、R<sub>3</sub>は-ヒドロキシエチル基を意味しかつR<sub>4</sub>はカルボキシメチル基を意味し；

及び



式中：

Bは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX'を表し、Cは-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y'を表し、式中z=1又は2であり

X'は-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH基又は水素原子を意味し、

Y'は-COOH又は-CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H基を意味し、

R<sub>2</sub>'は例えばココナッツ油中又は加水分解したアマニ油中に存在する酸R<sub>9</sub>-COOHの直鎖又は分岐した、飽和又は不飽和の（C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>）アルキル基、アルキル基、特にC<sub>7</sub>、C<sub>9</sub>、C<sub>11</sub>又はC<sub>13</sub>アルキル基、C<sub>17</sub>アルキル基及びそのイソ型又は不飽和C<sub>17</sub>基を意味する。

これらの化合物はCTFA辞書、第5版、1993年において以下の名称で分類されている：ジナトリウムココアンホジアセテート、ジナトリウムラウロアンホジアセテート、ジナトリウムカプリルアンホジアセテート、ジナトリウムカプリロアンホジアセテート、ジナトリウムココアンホジプロピオネート、ジナトリウムラウロアンホジプロピオネート、ジナトリウムカプリルアンホジプロピオネート、ジナトリウムカプリロアンホジプロピオネート、ラウロアンホジプロピオン酸及びココアンホジプロピオン酸。

例として、ローディア キミ（Rhodia Chimie）社によりMiranol（登録商標）C2M濃縮物の商品名で市販されているココアンホジアセテートを挙げることができる。

#### 【0088】

##### （iv）カチオン性界面活性剤：

カチオン性界面活性剤のうち、特に以下を挙げることができがこれに限定されない：任意にポリオキシアルキレン化してもよい第1、第2又は第3脂肪アミン塩；4級アンモニウム塩、例えばテトラアルキルアンモニウム、アルキルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウム、トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウム又はアルキルピリジニウムクロリド又はプロミド；イミダゾリン誘導体；又はカチオン性のアミンオキシド。

本発明に従う組成物に存在する界面活性剤の量は、組成物の全質量の、0.01質量%～40質量%、好ましくは0.5質量%～30質量%の範囲であることができる。

#### 【0089】

本発明に従う組成物はさらに非-会合性のレオロジー調節剤、例えば以下を含むことができる：セルロース性増粘剤（ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等）、グアガム及びその誘導体（ヒドロキシプロピルグア等）、微生物起源のガム（キサンタンガム、スクレログルカンガム等）、及び合成増

粘剤、例えばアクリル酸又はアクリルアミドプロパンスルホン酸の架橋ホモポリマー。

これらの追加的な増粘剤は、組成物の全質量に対して、0.01質量%～10質量%存在することができる。

染色に適する組成物の媒体は好ましくは水から成る水性媒体であり、有利には特に以下を含む化粧品として受容可能な有機溶媒を含むことができる：アルコール、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール及びフェニルエチルアルコール、又はポリオール又はポリオールエーテル、例えばエチレンギリコールモノメチル、モノエチル及びモノブチルエーテル、プロピレンギリコール又はそのエーテル、例えばプロピレンギリコールモノメチルエーテル、ブチレンギリコール、ジプロピレンギリコール、及びジエチレンギリコールアルキルエーテル、例えばジエチレンギリコールモノエチルエーテル又はモノブチルエーテル。

溶媒は、組成物の全質量に対して、約0.5質量%～20質量%、好ましくは約2質量%～10質量%の濃度で存在することができる。

#### 【0090】

組成物(A)はさらに、有効量の他の剤、酸化染色のいずれかにおいて以前から知られている剤、例えば種々の通常使用される補助剤、例えば封鎖剤、例えばEDTA及びエチドロン酸、UV-遮蔽剤、ワックス、揮発性又は非揮発性の、環状又は直鎖状又は分岐したシリコーン、これらは任意に有機変性されていてもよい(特にアミン基により)、保存剤、セラミド、シュードセラミド、植物油、鉱油又は合成油、及びビタミン又はプロビタミン、例えばパンテノールを含むことができる。

本組成物はさらに還元剤又は抗酸化剤を含むことができる。これらの剤を特に以下から選択することができる：亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、チオ乳酸、亜硫酸水素ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン及びホモゲンチジン酸、この場合、これらは一般に、組成物の全質量に対して、約0.05質量%～1.5質量%の範囲の量で存在する。

当然のことながら、当業者は、本発明に従う染色組成物に本来備わっている有利な性質が、追加的な化合物の目的とする添加によって損なわれないか、実質的に損なわれないように、上記の追加的な化合物を選択するであろう。

#### 【0091】

即時使用可能な組成物又は組成物(B)において、酸化剤を好ましくは尿素ペルオキシド、アルカリ金属プロメート又はフェリシアニド、及び過塩、例えばペルボレート及びペルスルフェートから選択する。過酸化水素の使用が特に好ましい。この酸化剤は、有利には、滴定濃度が特に約1～40用量、より好ましくは約5～40用量の範囲である水性過酸化水素溶液から成る。

さらに使用することができる酸化剤は一又は複数の酸化-還元酵素、例えばラッカーゼ、ペルオキシダーゼ及び2個の電子を有するオキシドレダクターゼ(例えばウリカーゼ)であり、適切な場合にはこれらのそれぞれのドナー又はコファクターの存在下で使用することもできる。

#### 【0092】

ケラチン繊維に適用する即時使用可能な組成物[染色組成物(A)及び酸化組成物(B)の混合によって得られる組成物]のpHは一般に4～11である。この値は好ましくは6～10であり、ケラチン繊維の染色の先行技術で周知の酸性化剤又は塩基性化剤を使用して所望の値に調整することができる。

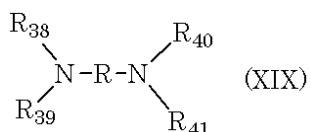
塩基性化剤のうち、例えば以下を挙げることができる：水性アンモニア、アルカリ金属カーボネート、アルカノールアミン、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン、及びこれらの誘導体、オキシエチレン化しつゝ又はオキシプロピレン化したヒドロキシアルキルアミン及びエチレンジアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び以下の式(XIX)の化合物：

10

20

30

40



式中、Rはヒドロキシル基又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基で任意に置換されていてもよいプロピレン残基であり；R<sub>38</sub>、R<sub>39</sub>、R<sub>40</sub>及びR<sub>41</sub>は、同一又は異なってもよく、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基を表す。

酸性化剤は常用のものであり、例えば無機又は有機酸、例えば塩酸、オルトリン酸、カルボン酸、例えば酒石酸、クエン酸、乳酸又はスルホン酸である。

10

【0093】

本発明に従う染色方法は好ましくは、上記の組成物(A)及び(B)から使用時にその場で製造した即時使用可能な組成物を濡れたか又は湿ったケラチン繊維に適用すること、好ましくは1～60分間、より好ましくは10～45分間の範囲の残置時間の間該組成物を残置して作用させること、繊維をリノスし次いで任意に繊維をシャンプーで洗浄してもよく、次いで再度繊維をリノスし、かつそれを乾燥することから成る。

本方法の変形は、上記の組成物及び酸化剤を含む組成物を、時間の遅延をもって順次、又は同時に、濡れたか又は湿ったケラチン繊維に適用し、任意に中間的なリノスをしてもよく、1～60分間の範囲の曝露時間の間該組成物を残置して作用させ、次いで繊維をリノスし、任意に繊維をシャンプーで洗浄してもよく、次いで再度繊維をリノスし、かつそれを乾燥することから成る。

以下の例は本発明を説明することを意図するものである。

【0094】

以下の組成物を製造した(量を質量%で表す)

20

オキシエチレン化(2E0)ステアリルアルコール	4
オキシエチレン化(21E0)ステアリルアルコール	3
セチルステアリルアルコール	1
ミリスチル/セチル/ステアリルミリストート/パルミテート/ステアレート混合物(ロベコ(ROBECO)によりSPERMWAX VEGETALの名称で市販される製品)	1
ナトリウムセテアリルスルフェート	1.5
1, 3-ビス(イソシアナートメチルシクロヘキサン)、プロモドデカンで4級化したN,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン及びポリオキシエチレンを縮合して得た分子量10,000の脂肪鎖カチオン性ポリウレタン	1.5
アルコイルC12グリセロールエーテル(1.5モル)	2
40%強度のMerquat 100水性溶液	4
酸化チタン	0.15
メタ亜硫酸水素ナトリウム	0.71
EDTA(エチレンジアミン四酢酸)	0.2
t-ブチルヒドロキノン	0.3
1, 4-ジアミノベンゼン	0.2
パラ-アミノフェノール	1.2
1, 3-ジヒドロキシベンゼン	0.1
1-ヒドロキシ-3-アミノベンゼン	0.2
1-メチル-2-ヒドロキシ-4-β-ヒドロキシエチルアミノベンゼン	0.8
モノエタノールアミン	1
20%NH <sub>3</sub> を含む水性アンモニア	11
芳香剤 適量	
脱塩水 適量	100

## 【0095】

本組成物を使用時に、酸化剤として7.5%の過酸化水素を含むエマルションの形態にある酸化組成物と、酸化組成物1.5質量部当たり1質量部の染色組成物の比率で混合する。得られた混合物を90%の白髪を含む天然毛髪の房に適用し、30分間残置して作用させる。 rins後、シャンプーで洗浄し、乾燥し、明るい栗色の一様に赤褐色に染色した毛髪を得る。

10

20

30

## フロントページの続き

(72)発明者 フランソワ コッタール

フランス 92400 クールベヴォワ パッサージュ ドラ レユニオン 4

(72)発明者 クリストイヌ ロンドー

フランス 78500 サルトルヴィル リュ ド ヴェルデュン 10 ピス

F ターム(参考) 4C083 AB082 AB211 AB221 AB241 AB242 AB352 AB411 AB412 AC071 AC072

AC152 AC172 AC181 AC182 AC351 AC352 AC371 AC391 AC401 AC421

AC441 AC492 AC542 AC552 AC782 AD071 AD091 AD131 AD132 AD201

AD261 AD281 AD351 AD551 BB04 BB05 BB06 BB07 BB24 BB41

CC36 EE01 EE03

4H057 AA01 BA01 CA32 CB08 CB13 CB16 CB35 CB36 CB38 CB39

CB46 CC02 DA01 DA21

【外國語明細書】

Composition for the oxidation dyeing of keratin fibres, comprising a non-oxyalkenylated fatty alcohol, an oxidation dye, an associative polymer, a fatty acid ester and/or a metal oxide

The invention relates to a composition for the oxidation dyeing of keratin fibres, in particular of human keratin fibres and more particularly the hair, comprising at least one oxidation dye, at least one fatty alcohol, at least one associative polymer and at least one fatty acid ester and/or at least one metal oxide.

It is known practice to dye keratin fibres, and in particular human hair, with dye compositions containing oxidation dye precursors, generally known as "oxidation bases", in particular ortho- or para-phenylenediamines, ortho- or para-aminophenols, and heterocyclic bases.

Oxidation dye precursors are compounds that are initially uncoloured or only weakly coloured, which develop their dyeing power on the hair in the presence of oxidizing agents, leading to the formation of coloured compounds. The formation of these coloured compounds results either from an oxidative condensation of the "oxidation bases" with themselves or from an oxidative condensation of the "oxidation bases" with coloration modifiers, or "couplers", which are generally present in the dye compositions used in oxidation dyeing and are represented more particularly by meta-phenylenediamines, meta-aminophenols and meta-diphenols, and certain heterocyclic compounds.

The variety of molecules used, which consist on the one hand of the "oxidation bases" and on the other hand of the "couplers", allows a very wide range of colours to be obtained.

Compositions which comprise oxidation dyes and are mixed before use with an oxidizing agent are often provided in the form of water-based creams conventionally comprising fatty alcohols and occasionally soaps. These creams have a high fatty alcohol content in order to ensure the consistency and stability of the medium.

The Applicant, however, has noted that this high content of fatty alcohols leads to a change in

viscosity in the dyeing composition over time, which is manifested in a reduction in the ease of mixing with the oxidizing agent and in an impairment of the usage qualities, such as for example elimination on rinsing.

However, following substantial research carried out into the question, the Applicant has now found that oxidation dye compositions comprising an oxidation dye, a fatty alcohol, an associative polymer and a fatty acid ester and/or a metal oxide have a satisfactory consistency and a viscosity which is stable over time without the need to raise the concentration of fatty alcohols.

This discovery is the basis of the present invention. The present invention accordingly provides a composition for the oxidation dyeing of keratin fibres, in particular of human keratin fibres, such as the hair, characterized in that it comprises, in a medium that is suitable for dyeing,

- a) at least one oxidation dye,
- b) at least one fatty alcohol,
- c) at least one associative polymer, and
- d) at least one fatty acid ester and/or at least one metal oxide.

Another subject of the invention relates to a ready-to-use composition for the dyeing of keratin fibres which comprises at least one oxidation dye, at least one fatty alcohol, at least one associative polymer, at least one fatty acid ester and/or at least one metal oxide and an oxidizing agent.

For the purposes of the invention the expression "ready-to-use composition" means the composition intended for application as it is to the keratin fibres; that is to say, it may be stored as it is before use or may result from the extemporaneous mixing of two or more compositions.

The invention is also directed to a process for the oxidation dyeing of keratin fibres, and in particular of human keratin fibres such as the hair, which consists in applying to the fibres a composition

(A) comprising, in a medium that is suitable for dyeing, at least one oxidation dye, at least one fatty alcohol, at least one associative polymer, and at least one fatty acid ester and/or at least one metal oxide, the colour being developed at alkaline, neutral or acidic pH, by means of a composition (B) comprising at least one oxidizing agent, which is mixed with the composition (A) at the very moment of use or which is applied sequentially before or after composition (A), with or without intermediate rinsing.

The invention further provides multi-compartment dyeing devices or multi-compartment kits for the oxidation dyeing of keratin fibres, in particular of human keratin fibres such as the hair. A device according to the invention may comprise a first compartment containing at least one oxidation dye, at least one fatty alcohol, at least one associative polymer, and at least one fatty acid ester and/or at least one metal oxide, and a second compartment containing an oxidizing agent.

Other features, aspects, subjects and advantages of the invention will emerge even more clearly on reading the description and the examples that follow.

The fatty acid ester is preferably chosen from the monoesters, diesters and triesters obtained from the reaction of linear or branched, saturated or unsaturated monoacids or diacids containing 8 to 30 carbon atoms, which are optionally hydroxylated, with saturated or unsaturated, linear, branched or cyclic monoalcohols or polyols containing 2 to 100 carbon atoms and from 1 to 30 hydroxyl groups.

The acids in question are, for example, stearic acid, palmitic acid, lauric acid, oleic acid and myristic acid.

The monoalcohols or polyols in question are, for example, ethanol, isopropanol, isoctanol, dodecanol, stearyl alcohol, ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, polyethylene glycols, polypropylene

glycols, glucose, methyl glucose, sorbitol, sorbitol anhydride and pentaerythritol.

The monoalcohol or polyol may optionally be oxyalkylenated and preferably oxyethylenated.

By way of examples of esters which can be employed according to the invention mention may be made of isopropyl myristate, stearyl stearate, ethylene glycol monostearate or distearate, polyethylene glycol monostearates or distearates, sorbitan monopalmitate, glycetyl isostearate, propylene glycol dipelargonate, 2-ethylhexyl palmitate, sorbitan tristearate, di(2-ethylhexyl) sebacate and glycetyl trihydroxy-stearate.

The metal oxide may be chosen from oxides of aluminium, of zinc, of magnesium and of titanium.

The metal oxide is preferably chosen from the oxides of titanium and the mica-titanium oxide hybrid compounds.

Titanium oxides which can be used according to the invention have in particular a particle size of between 2 and 500 nanometres, preferably between 2 and 300 nanometres and more particularly still less than 50 nanometres.

The titanium oxides can be coated or uncoated.

Among uncoated titanium oxides mention may be made in particular of the following products:

- in powder form:

Bayertitan and Dioxyde de Titane A, offered by the company Bayer;

70110 Cardre UF TI02 offered by the company Cardre;

- in 10%, 20% or 30% aqueous dispersion form with a particle size of 15, 20 or 60 nanometres:

Sunveil 1010, 1020, 1030, 2020, 2030, 6010, 6030, offered by the company Catalysts & Chemicals;

Micro Titanium Dioxide- USP Grade offered by the company Color Techniques.

Among coated titanium oxides mention may be made in particular of the following products:

- those coated with polydimethylsiloxane (Cardre Ultrafine Titanium Dioxide AS offered by the company Cardre);
- those coated with polymethylhydrosiloxane (untreated, polymethylhydrosiloxane-coated titanium oxide sold under the trade name Cosmetic White SA-C47-051-10 by the company Myoshi);
- those coated with perfluoropolymethyl isopropyl ether (Cardre Mica FHC 70173 or 70170 Cardre UF TI02 FHC, offered by the company Cardre);
- those coated with silica (Spheritan AB offered by the company Catalysts & Chemicals);
- those coated with polyester (Experimental Desoto Beads offered by the company Desoto);
- those coated with chitosan (CT-2 Titanium Dioxide MT-500SA offered by the company Dainihon Kasei);
- those coated with N-lauroyl-L-lysine (LL-5 Titanium Dioxide A 100 or else LL-3 Titanium Dioxide MT-100SA, or else LL-5 Titanium Dioxide CR-50, or else LL-5 Titanium Dioxide MT-100SA, or else LL-5 Titanium Dioxide MT-500SA, offered by the company Dainihon Kasei).

The fatty acid ester and/or the metal oxide is present in the composition in proportions by weight of preferably between 0.2 and 10%, more preferably between 0.5 and 5% of the total weight of the composition.

The associative polymers are polymers whose molecules are capable, in the formulation medium, of undergoing association with one another or with molecules of other compounds.

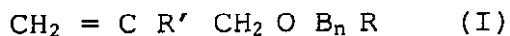
One specific case of associative polymers are amphiphilic polymers, i.e. polymers comprising one or more hydrophilic moieties which render them soluble in water and one or more hydrophobic regions (comprising at least one fatty chain) by means of which the polymers interact and undergo assembly with one another or with other molecules.

The associative polymers according to the invention may be chosen from non-ionic, anionic, cationic and amphoteric associative polymers.

The associative polymers according to the invention may be chosen from associative polymers containing at least one fatty chain. The fatty chain contains preferably from 8 to 30 carbon atoms and more preferably from 10 to 30 carbon atoms.

Among the associative polymers containing at least one fatty chain and of anionic type, mention may be made of:

- (I) those comprising at least one hydrophilic unit and at least one fatty-chain allyl ether unit, more particularly those whose hydrophilic unit consists of an ethylenic unsaturated anionic monomer, more particularly a vinylcarboxylic acid and most particularly an acrylic acid or a methacrylic acid or mixtures thereof, the fatty-chain allyl ether unit of which corresponding to the monomer of formula (I) below:



in which R' denotes H or  $\text{CH}_3$ , B denotes an ethyleneoxy radical, n is zero or denotes an integer ranging from 1 to 100, R denotes a hydrocarbon-based radical chosen from alkyl, arylalkyl, aryl, alkylaryl and cycloalkyl radicals, containing from 8 to 30 carbon atoms, preferably 10 to 24 carbon atoms and even more particularly from 12 to 18 carbon atoms. A unit of formula (I) that is more particularly preferred is a unit in which R' denotes H, n is equal to 10 and R denotes a stearyl ( $\text{C}_{18}$ ) radical.

Anionic amphiphilic polymers of this type are described and prepared, according to an emulsion polymerization process, in patent EP-0 216 479.

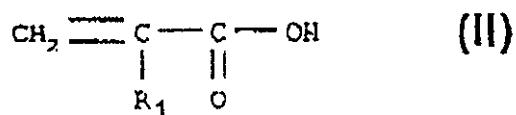
Among these fatty-chain anionic associative polymers those that are particularly preferred according to the invention are polymers formed from 20% to 60% by weight of acrylic acid and/or of methacrylic acid, from 5% to 60% by weight of lower alkyl

(meth)acrylates, from 2% to 50% by weight of fatty-chain allyl ether of formula (I), and from 0% to 1% by weight of a crosslinking agent which is a well-known copolymerizable unsaturated polyethylenic monomer, for instance diallyl phthalate, allyl (meth)acrylate, divinylbenzene, (poly)ethylene glycol dimethacrylate or methylenebisacrylamide.

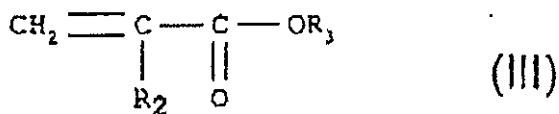
Among the latter polymers, those most particularly preferred are crosslinked terpolymers of methacrylic acid, of ethyl acrylate and of polyethylene glycol (10 EO) stearyl ether alcohol (Steareth-10), in particular those sold by the company Allied Colloids under the names Salcare SC 80® and Salcare SC 90®, which are aqueous 30% emulsions of a crosslinked terpolymer of methacrylic acid, of ethyl acrylate and of steareth-10 allyl ether (40/50/10).

- (II) those comprising at least one hydrophilic unit of unsaturated olefinic carboxylic acid type, and at least one hydrophobic unit of unsaturated carboxylic acid ( $C_{10}-C_{30}$ )alkyl ester type.

Preferably, these polymers are chosen from those in which the hydrophilic unit of unsaturated olefinic carboxylic acid type corresponds to the monomer of formula (II) below:



in which  $\text{R}_1$  denotes H or  $\text{CH}_3$  or  $\text{C}_2\text{H}_5$ , that is to say acrylic acid, methacrylic acid or ethacrylic acid units, and in which the hydrophobic unit of unsaturated carboxylic acid ( $C_{10}-C_{30}$ )alkyl ester type corresponds to the monomer of formula (III) below:



in which  $R_2$  denotes H or  $CH_3$  or  $C_2H_5$  (that is to say acrylate, methacrylate or ethacrylate units) and preferably H (acrylate units) or  $CH_3$  (methacrylate units),  $R_3$  denoting a  $C_{10}-C_{30}$  and preferably  $C_{12}-C_{22}$  alkyl radical.

( $C_{10}-C_{30}$ ) alkyl esters of unsaturated carboxylic acids according to the invention include, for example, lauryl acrylate, stearyl acrylate, decyl acrylate, isodecyl acrylate and dodecyl acrylate, and the corresponding methacrylates, lauryl methacrylate, stearyl methacrylate, decyl methacrylate, isodecyl methacrylate and dodecyl methacrylate.

Anionic polymers of this type are described and prepared, for example, according to US patents 3 915 921 and 4 509 949.

Among the anionic associative polymers of this type, those that will be used more particularly are polymers formed from a monomer mixture comprising:

- (i) essentially acrylic acid,
- (ii) an ester of formula (III) described above in which  $R_2$  denotes H or  $CH_3$ ,  $R_3$  denoting an alkyl radical containing from 12 to 22 carbon atoms,
- (iii) and a crosslinking agent, which is a well-known copolymerizable polyethylenic unsaturated monomer, for instance diallyl phthalate, allyl (meth)acrylate, divinylbenzene, (poly)ethylene glycol dimethacrylate and methylenebisacrylamide.

Among fatty-chain anionic associative polymers of this type, those that will be used more particularly are those consisting of from 95% to 60% by weight of acrylic acid (hydrophilic unit), 4% to 40% by weight of  $C_{10}-C_{30}$  alkyl acrylate (hydrophobic unit) and 0% to 6% by weight of crosslinking polymerizable monomer, or alternatively those consisting of from 98% to 96% by weight of acrylic acid (hydrophilic unit), 1% to 4% by weight of  $C_{10}-C_{30}$  alkyl acrylate (hydrophobic unit) and 0.1% to 0.6% by weight of crosslinking polymerizable monomer such as those described above.

Among the said above polymers, those most particularly preferred according to the present invention are the products sold by the company Goodrich under the trade names Pemulen TR1, Pemulen TR2 and Carbopol 1382, and even more preferentially Pemulen TR1, and the product sold by the company SEPPIC under the name Coatex SX.

- **(III)** maleic anhydride/C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>  $\alpha$ -olefin/alkyl maleate terpolymers, such as the product (maleic anhydride/C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>  $\alpha$ -olefin/isopropyl maleate copolymer) sold under the name Performa V 1608 by the company Newphase Technologies.

- **(IV)** acrylic terpolymers comprising:

(a) about 20% to 70% by weight of a carboxylic acid containing  $\alpha, \beta$ -monoethylenic unsaturation,

(b) about 20% to 80% by weight of a non-surfactant monomer containing  $\alpha, \beta$ -monoethylenic unsaturation and being other than (a),

(c) about 0.5% to 60% by weight of a non-ionic monourethane which is the product of reaction of a monohydric surfactant with a monoisocyanate containing monoethylenic unsaturation,

such as those described in patent application EP-A-0 173 109 and more particularly the terpolymer described in Example 3, namely a methacrylic acid/methyl acrylate/ethoxylated (40 EO) behenyl dimethyl-meta-isopropenylbenzylisocyanate terpolymer, as an aqueous 25% dispersion.

- **(V)** copolymers comprising among their monomers a carboxylic acid containing  $\alpha, \beta$ -monoethylenic unsaturation and an ester of a carboxylic acid containing  $\alpha, \beta$ -monoethylenic unsaturation and of an oxyalkylenated fatty alcohol.

Preferentially, these compounds also comprise as monomer an ester of a carboxylic acid containing  $\alpha, \beta$ -monoethylenic unsaturation and of a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcohol.

An example of a compound of this type which may be mentioned is Aculyn 22 sold by the company

Rohm & Haas, which is a methacrylic acid/ethyl acrylate/stearyl methacrylate oxyalkylenated terpolymer

The fatty-chain associative polymers of non-ionic type used according to the invention are preferably chosen from:

-(1) celluloses modified with groups comprising at least one fatty chain;

examples that may be mentioned include:

- hydroxyethylcelluloses modified with groups comprising at least one fatty chain, such as alkyl, arylalkyl or alkylaryl groups, or mixtures thereof, and in which the alkyl groups are preferably C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, for instance the product Natrosol Plus Grade 330 CS (C<sub>16</sub> alkyls) sold by the company Aqualon, or the product Bermocoll EHM 100 sold by the company Berol Nobel,

- those modified with alkylphenyl polyalkylene glycol ether groups, such as the product Amercell Polymer HM-1500 (nonylphenyl polyethylene glycol (15) ether) sold by the company Amerchol.

-(2) hydroxypropylguars modified with groups comprising at least one fatty chain, such as the product Esaflor HM 22 (C<sub>22</sub> alkyl chain) sold by the company Lamberti, and the products RE210-18 (C<sub>14</sub> alkyl chain) and RE205-1 (C<sub>20</sub> alkyl chain) sold by the company Rhône-Poulenc.

-(3) copolymers of vinylpyrrolidone and of fatty-chain hydrophobic monomers;

examples that may be mentioned include:

- the products Antaron V216 or Ganex V216 (vinylpyrrolidone/hexadecene copolymer) sold by the company I.S.P.

- the products Antaron V220 or Ganex V220 (vinylpyrrolidone/eicosene copolymer) sold by the company ISP.

-(4) copolymers of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl methacrylates or acrylates and of amphiphilic monomers comprising at least one fatty chain, such as, for example, the oxyethylenated methyl acrylate/stearyl acrylate copolymer sold by the company Goldschmidt under the name Antil 208.

-(5) copolymers of hydrophilic methacrylates or acrylates and of hydrophobic monomers comprising at least one fatty chain, such as, for example, the polyethylene glycol methacrylate/lauryl methacrylate copolymer.

-(6) polyurethane polyethers comprising in their chain both hydrophilic blocks usually of polyoxyethylenated nature and hydrophobic blocks which may be aliphatic sequences alone and/or cycloaliphatic and/or aromatic sequences.

-(7) polymers with an aminoplast ether skeleton containing at least one fatty chain, such as the Pure Thix compounds sold by the company Sud-Chemie.

Preferably, the polyurethane polyethers comprise at least two hydrocarbon-based lipophilic chains having from 8 to 30 carbon atoms, separated by a hydrophilic block, the hydrocarbon-based chains possibly being pendent chains or chains at the end of the hydrophilic block. In particular, it is possible for one or more pendent chains to be included. In addition, the polymer may comprise a hydrocarbon-based chain at one end or at both ends of a hydrophilic block.

The polyurethane polyethers may be multiblock, in particular in triblock form. Hydrophobic blocks may be at each end of the chain (for example: triblock copolymer with a hydrophilic central block) or distributed both at the ends and in the chain (for example: multiblock copolymer). These same polymers may also be graft polymers or starburst polymers.

The non-ionic fatty-chain polyurethane polyethers may be triblock copolymers in which the hydrophilic block is a polyoxyethylenated chain comprising from 50 to 1 000 oxyethylene groups. The non-ionic polyurethane polyethers comprise a urethane linkage between the hydrophilic blocks, whence arises the name.

By extension, also included among the non-ionic fatty-chain polyurethane polyethers are those in

which the hydrophilic blocks are linked to the lipophilic blocks via other chemical bonds.

As examples of non-ionic fatty-chain polyurethane polyethers that may be used in the invention, mention may also be made of Rheolate 205® containing a urea function, sold by the company Rheox, or the Rheolates 208, 204 or 212, and also Acrysol RM 184, Aculyn 46 and Aculyn 44 from the company Rohm & Haas [Aculyn 46 is a polycondensate of polyethylene glycol containing 150 or 180 mol of ethylene oxide, of stearyl alcohol and of methylenebis(4-cyclohexyl isocyanate) (SMDI), at 15% by weight in a matrix of maltodextrin (4%) and water (81%); Aculyn 44 is a polycondensate of polyethylene glycol containing 150 or 180 mol of ethylene oxide, of decyl alcohol and of methylenebis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), at 35% by weight in a mixture of propylene glycol (39%) and water (26%)].

Mention may also be made of the product Elfacos T210 containing a C<sub>12-14</sub> alkyl chain, and the product Elfacos T212 containing a C<sub>18</sub> alkyl chain, from Akzo.

The product DW 1206B from Rohm & Haas containing a C<sub>20</sub> alkyl chain and a urethane linkage, sold at a solids content of 20% in water, may also be used.

It is also possible to use solutions or dispersions of these polymers, especially in water or in aqueous alcoholic medium. Examples of such polymers that may be mentioned are Rheolate 255, Rheolate 278 and Rheolate 244 sold by the company Rheox. The products DW 1206F and DW 1206J sold by the company Rohm & Haas may also be used. The polyurethane polyethers that may be used according to the invention are in particular those described in the article by G. Fonnum, J. Bakke and Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

The fatty-chain associative polymers of cationic type used in the present invention are chosen

preferably from quaternized cellulose derivatives, polyacrylates containing non-cyclic amine side groups, cationic polyurethanes, cationic polyvinylactams and the acrylic terpolymer whose constitution is given below.

The quaternized cellulose derivatives are, in particular,

- quaternized celluloses modified with groups comprising at least one fatty chain, such as alkyl, arylalkyl and alkylaryl groups containing at least 8 carbon atoms, or mixtures thereof,
- quaternized hydroxyethylcelluloses modified with groups comprising at least one fatty chain, such as alkyl, arylalkyl and alkylaryl groups containing at least 8 carbon atoms, or mixtures thereof.

The alkyl radicals borne by the above quaternized celluloses or hydroxyethylcelluloses contain preferably from 8 to 30 carbon atoms. The aryl radicals preferably denote phenyl, benzyl, naphthyl or anthryl groups.

Examples of alkylhydroxyethylcelluloses quaternized with C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> fatty chains that may be indicated include quaternized hydroxyethylcelluloses modified with a C<sub>12</sub> or C<sub>18</sub> alkyl group, such as the products Quatrisoft LM 200, Quatrisoft LM-X 529-18-A, Quatrisoft LM-X 529-18B (C<sub>12</sub> alkyl) and Quatrisoft LM-X 529-8 (C<sub>18</sub> alkyl) which is sold by the company Amerchol and the products Crodacel QM, Crodacel QL (C<sub>12</sub> alkyl) and Crodacel QS (C<sub>18</sub> alkyl) which is sold by the company Croda.

The polyacrylates containing amine side groups, quaternized or non-quaternized, possess, for example, hydrophobic groups of the steareth 20 type (polyoxyethylenated (20) stearyl alcohol).

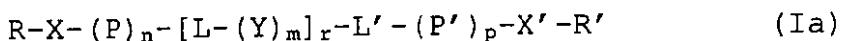
Examples that may be mentioned of polyacrylates containing amine side chains include the polymers 8781-121B or 9492-103 provided by the company National Starch.

The cationic associative polyurethanes according to the present invention are chosen more particularly from cationic associative amphiphilic polyurethanes, which are water-soluble or water-dispersible.

The term "water-soluble" or "soluble in water" in relation to the associative polyurethanes of the present invention signifies that these polymers have a solubility in water at ambient temperature of at least 1% by weight; that is to say that, up to this concentration, no precipitate can be detected by the naked eye and the solution is perfectly clear and homogeneous.

Polyurethanes which are "water-dispersible" or "dispersible in water" are polymers which, when suspended in water, spontaneously form droplets having an average size, as measured by light scattering on a Coulter-type apparatus, of between 5 nm and 600 nm, and in particular between 5 nm and 500 nm.

The family of cationic amphiphilic polyurethanes according to the invention has been described by the Applicant in French patent application No. 0 009 609; it may be represented by the general formula (Ia) below:



in which:

R and R', which may be identical or different, represent a hydrophobic group or a hydrogen atom;

X and X', which may be identical or different, represent a group comprising an amine function optionally bearing a hydrophobic group, or alternatively the group L";

L, L' and L", which may be identical or different, represent a group derived from a diisocyanate;

P and P', which may be identical or different, represent a group comprising an amine function optionally bearing a hydrophobic group;

Y represents a hydrophilic group;

r is an integer between 1 and 100, preferably between 1 and 50 and in particular between 1 and 25,

n, m and p each amount, independently of each other, to between 0 and 1000;

the molecule containing at least one protonated or quaternized amine function and at least one hydrophobic group.

In one preferred embodiment of the polyurethanes of the present invention, the only hydrophobic groups are the groups R and R' at the chain ends.

One preferred family of cationic amphiphilic polyurethanes is the one corresponding to formula (Ia) described above and in which:

R and R' both independently represent a hydrophobic group,

X and X' each represent a group L'',

n and p are between 1 and 1000, and

L, L', L'', P, P', Y and m have the meaning given above.

Another preferred family of cationic amphiphilic polyurethanes is the one corresponding to formula (Ia) above in which:

R and R' both independently represent a hydrophobic group, X and X' each represent a group L'', n and p are 0, and L, L', L'', Y and m have the meaning given above.

The fact that n and p are 0 means that these polymers do not comprise units derived from a monomer containing an amine function, incorporated into the polymer during the polycondensation. The protonated amine functions of these polyurethanes result from the hydrolysis of excess isocyanate functions, at the chain end, followed by alkylation of the primary amine functions formed with alkylating agents containing a hydrophobic group, i.e. compounds of the type RQ or R'Q, in which R and R' are as defined above and Q denotes a leaving group such as a halide, a sulphate, etc.

Yet another preferred family of cationic amphiphilic polyurethanes is the one corresponding to formula (Ia) above in which:

R and R' both independently represent a hydrophobic group,

X and X' both independently represent a group comprising a quaternary amine,

n and p are 0, and

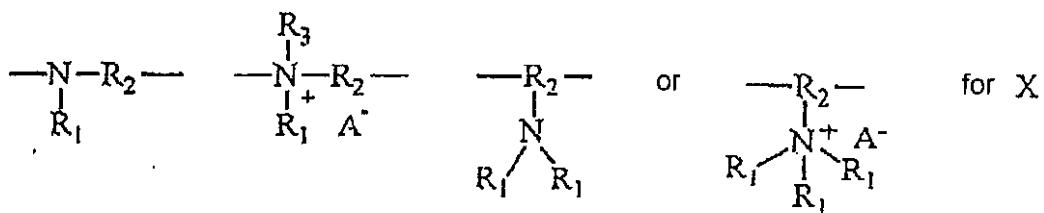
$L$ ,  $L'$ ,  $Y$  and  $m$  have the meaning given above.

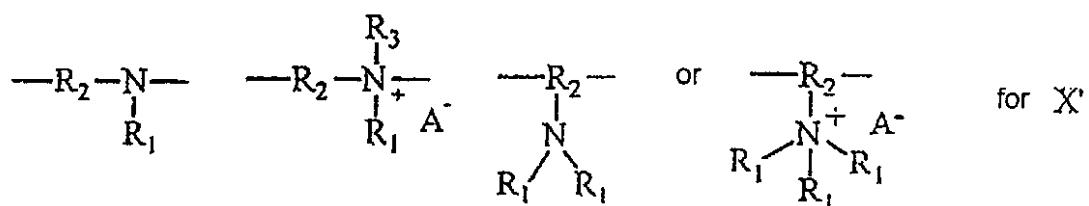
The number-average molecular mass of the cationic associative polyurethanes is preferably between 400 and 500 000, in particular between 1000 and 400 000 and ideally between 1000 and 300 000.

The expression "hydrophobic group" means a radical or polymer containing a saturated or unsaturated, linear or branched hydrocarbon-based chain, which may contain one or more heteroatoms such as P, O, N or S, or a radical containing a perfluoro or silicone chain. When the hydrophobic group denotes a hydrocarbon-based radical, it comprises at least 10 carbon atoms, preferably from 10 to 30 carbon atoms, in particular from 12 to 30 carbon atoms and more preferably from 18 to 30 carbon atoms. Preferentially, the hydrocarbon-based group is derived from a monofunctional compound.

By way of example, the hydrophobic group may be derived from a fatty alcohol such as stearyl alcohol, dodecyl alcohol or decyl alcohol. It may also denote a hydrocarbon-based polymer such as, for example, polybutadiene.

When X and/or X' denote(s) a group comprising a tertiary or quaternary amine, X and/or X' may represent one of the following formulae:





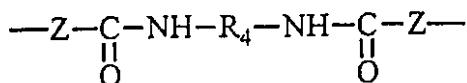
in which:

$\text{R}_2$  represents a linear or branched alkylene radical containing from 1 to 20 carbon atoms, optionally comprising a saturated or unsaturated ring, or an arylene radical, one or more of the carbon atoms possibly being replaced with a heteroatom chosen from N, S, O and P;

$\text{R}_1$  and  $\text{R}_3$ , which may be identical or different, denote a linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  alkyl or alkenyl radical or an aryl radical, at least one of the carbon atoms possibly being replaced with a heteroatom chosen from N, S, O and P;

$\text{A}^-$  is a physiologically acceptable counter-ion.

The groups  $\text{L}$ ,  $\text{L}'$  and  $\text{L}''$  represent a group of formula:

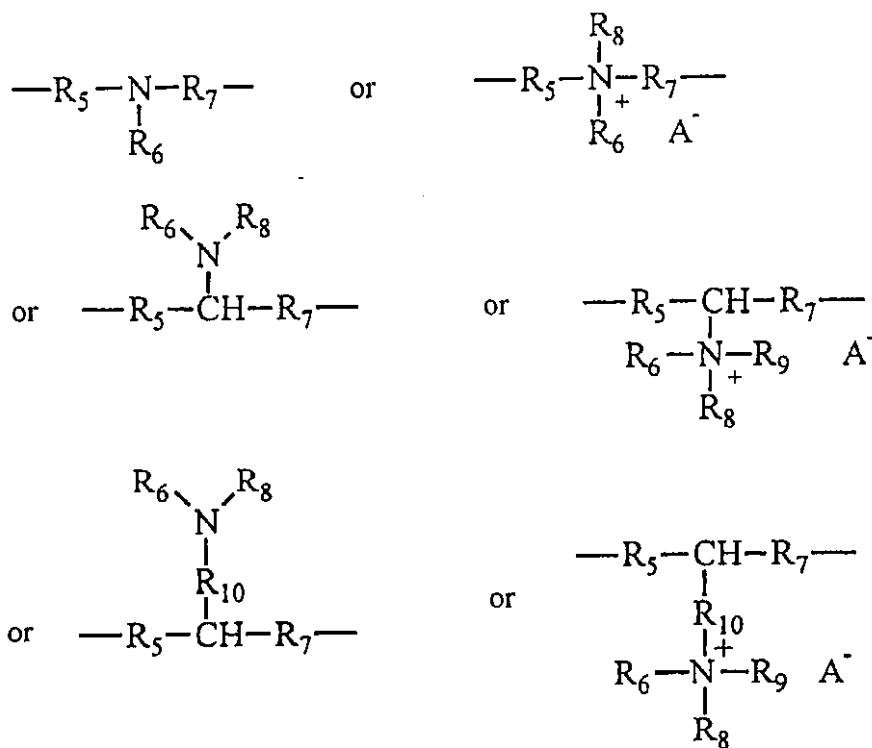


in which:

$\text{Z}$  represents  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  or  $-\text{NH}-$ ; and

$\text{R}_4$  represents a linear or branched alkylene radical containing from 1 to 20 carbon atoms, optionally comprising a saturated or unsaturated ring or an arylene radical, one or more of the carbon atoms possibly being replaced with a heteroatom chosen from N, S, O and P.

The groups  $\text{P}$  and  $\text{P}'$  comprising an amine function may represent at least one of the following formulae:



in which:

$R_5$  and  $R_7$  have the same meanings as  $R_2$  defined above;

$R_6$ ,  $R_8$  and  $R_9$  have the same meanings as  $R_1$  and  $R_3$  defined above;

$R_{10}$  represents a linear or branched, optionally unsaturated alkylene group which may contain one or more heteroatoms chosen from N, O, S and P, and  $A^-$  is a physiologically acceptable counter-ion.

As regards the meaning of Y, the term "hydrophilic group" means a polymeric or non-polymeric water-soluble group.

By way of example, when it is not a polymer, mention may be made of ethylene glycol, diethylene glycol and propylene glycol.

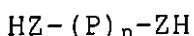
When it is a hydrophilic polymer, in accordance with one preferred embodiment of the invention, mention may be made, for example, of polyethers, sulphonated polyesters, sulphonated polyamides or a mixture of these polymers. The hydrophilic compound is preferentially a polyether and in particular a poly(ethylene oxide) or poly(propylene oxide).

The cationic associative polyurethanes of formula (Ia) according to the invention are formed from diisocyanates and from various compounds with functions containing labile hydrogen. The functions containing labile hydrogen may be alcohol, primary or secondary amine or thiol functions giving, after reaction with the diisocyanate functions, polyurethanes, polyureas and polythioureas, respectively. The term "polyurethanes" in the present invention encompasses these three types of polymer, namely polyurethanes per se, polyureas and polythioureas, and also copolymers thereof.

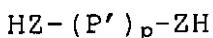
A first type of compound involved in the preparation of the polyurethane of formula (Ia) is a compound comprising at least one unit containing an amine function. This compound may be multifunctional, but the compound is preferentially difunctional, that is to say that, according to one preferential embodiment, this compound comprises two labile hydrogen atoms borne, for example, by a hydroxyl, primary amine, secondary amine or thiol function. A mixture of multifunctional and difunctional compounds in which the percentage of multifunctional compounds is low may also be used.

As mentioned above, this compound may comprise more than one unit containing an amine function. In this case, it is a polymer bearing a repetition of the unit containing an amine function.

Compounds of this type may be represented by one of the following formulae:



or



in which Z, P, P', n and p are as defined above.

Examples of compounds containing an amine function that may be mentioned include N-methyldiethanolamine, N-tert-butyldiethanolamine and N-sulphoethyldiethanolamine.

The second compound involved in the preparation of the polyurethane of formula (Ia) is a diisocyanate corresponding to the formula:



in which  $\text{R}_4$  is as defined above.

By way of example, mention may be made of methylenediphenyl diisocyanate, methylenecyclohexane diisocyanate, isophorone diisocyanate, toluene diisocyanate, naphthalene diisocyanate, butane diisocyanate and hexane diisocyanate.

A third compound involved in the preparation of the polyurethane of formula (Ia) is a hydrophobic compound intended to form the terminal hydrophobic groups of the polymer of formula (Ia).

This compound consists of a hydrophobic group and of a function containing a labile hydrogen, for example a hydroxyl, primary or secondary amine, or thiol function.

By way of example, this compound may be a fatty alcohol such as, in particular, stearyl alcohol, dodecyl alcohol or decyl alcohol. When this compound comprises a polymeric chain, it may be, for example,  $\alpha$ -hydroxylated hydrogenated polybutadiene.

The hydrophobic group of the polyurethane of formula (Ia) may also result from the quaternization reaction of the tertiary amine of the compound comprising at least one tertiary amine unit. Thus, the hydrophobic group is introduced via the quaternizing agent. This quaternizing agent is a compound of the type  $\text{RQ}$  or  $\text{R}'\text{Q}$ , in which  $\text{R}$  and  $\text{R}'$  are as defined above and  $\text{Q}$  denotes a leaving group such as a halide, a sulphate, etc.

The cationic associative polyurethane may also comprise a hydrophilic block. This block is provided by a fourth type of compound involved in the preparation of the polymer. This compound may be multifunctional. It is preferably difunctional. It is also possible to have a mixture in which the percentage of multifunctional compound is low.

The functions containing a labile hydrogen are alcohol, primary or secondary amine or thiol functions. This compound may be a polymer terminated at the chain ends with one of these functions containing a labile hydrogen.

By way of example, when it is not a polymer, mention may be made of ethylene glycol, diethylene glycol and propylene glycol.

When it is a hydrophilic polymer, mention may be made, for example, of polyethers, sulphonated polyesters and sulphonated polyamides, or a mixture of these polymers. The hydrophilic compound is preferentially a polyether and especially a poly(ethylene oxide) or poly(propylene oxide).

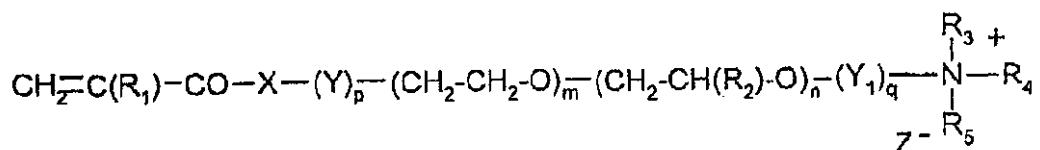
The hydrophilic group termed Y in formula (Ia) is optional. Specifically, the units containing a quaternary amine or protonated function may suffice to provide the solubility or water-dispersibility required for this type of polymer in an aqueous solution.

Although the presence of a hydrophilic group Y is optional, cationic associative polyurethanes comprising such a group are, however, preferred.

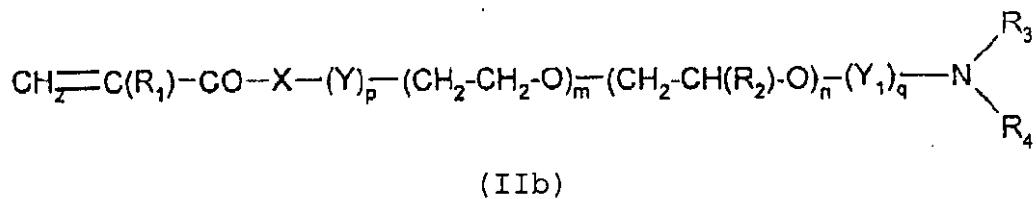
The said cationic associative polyurethanes are water-soluble or water-dispersible.

The cationic poly(vinylactam) polymers according to the invention comprise:

- a) at least one monomer of vinylactam or alkylvinylactam type;
- b) at least one monomer of structure (Ib) or (IIb) below:



(Ib)



in which:

X denotes an oxygen atom or a radical  $\text{NR}_6$ ,

$R_1$  and  $R_6$  denote, independently of each other, a hydrogen atom or a linear or branched  $C_1-C_5$  alkyl radical,

$R_2$  denotes a linear or branched  $C_1-C_4$  alkyl radical,

$R_3$ ,  $R_4$  and  $R_5$  denote, independently of each other, a hydrogen atom, a linear or branched  $C_1-C_{30}$  alkyl radical or a radical of formula (IIb):

$$-\text{Y}_2)_r - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}_7) - \text{O})_x - \text{R}_8 \quad (\text{IIIb})$$

$Y$ ,  $Y_1$  and  $Y_2$  denote, independently of each other, a linear or branched  $C_2$ - $C_{16}$  alkylene radical,

$R_7$  denotes a hydrogen atom, a linear or branched  $C_1-C_4$  alkyl radical or a linear or branched  $C_1-C_4$  hydroxyalkyl radical.

$R_8$  denotes a hydrogen atom or a linear or branched  $C_1-C_{30}$  alkyl radical.

*p, q and r denote, independently of each other, either the value zero or the value 1,*

*m* and *n* denote, independently of each other, an integer ranging from 0 to 100.

$x$  denotes an integer ranging from 1 to 100,

*Z* denotes an organic or mineral acid anion,

with the proviso that:

- at least one of the substituents  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  or  $R_6$

denotes a linear or branched C<sub>9</sub>-C<sub>30</sub> alkyl radical,

- if  $m$  or  $n$  is other than zero, then  $q$  is equal to 1.

- if  $m$  or  $n$  are equal to zero, then  $p$  or  $q$  is equal to 0.

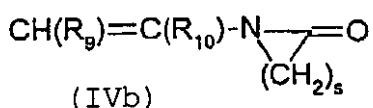
The cationic poly(vinylactam) polymers according to the invention may be crosslinked or non-crosslinked, and may also be block polymers.

Preferably, the counter-ion  $Z^-$  of the monomers of formula (Ib) is chosen from halide ions, phosphate ions, the methosulphate ion and the tosylate ion.

Preferably,  $R_3$ ,  $R_4$  and  $R_5$  denote, independently of each other, a hydrogen atom or a linear or branched  $C_1-C_{30}$  alkyl radical.

More preferably, the monomer b) is a monomer of formula (Ib) for which, even more preferably, m and n are equal to zero.

The vinyl lactam or alkyvinyl lactam monomer is preferably a compound of structure (IVb):



in which:

$s$  denotes an integer ranging from 3 to 6,

$R_9$  denotes a hydrogen atom or a  $C_1-C_5$  alkyl radical,

$R_{10}$  denotes a hydrogen atom or a  $C_1-C_5$  alkyl radical, with the proviso that at least one of the radicals  $R_9$  and  $R_{10}$  denotes a hydrogen atom.

Even more preferably, the monomer (IVb) is vinylpyrrolidone.

The cationic poly(vinylactam) polymers according to the invention may also contain one or more additional monomers, which are preferably cationic or non-ionic.

As compounds that are more particularly preferred according to the invention, mention may be made of the following terpolymers comprising at least:

a) - a monomer of formula (IVb),

b)- a monomer of formula (Ib) in which p=1, q=0, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> denote, independently of each other, a hydrogen atom or a C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkyl radical and R<sub>5</sub> denotes a C<sub>9</sub>-C<sub>24</sub> alkyl radical, and

c)- a monomer of formula (IIb) in which  $R_3$  and  $R_4$  denote, independently of each other, a hydrogen atom or a  $C_1$ - $C_5$  alkyl radical.

Even more preferably, terpolymers comprising, on a weight basis, 40% to 95% of monomer (a), 0.1% to 55% of monomer (c) and 0.25% to 50% of monomer (b) will be used.

Such polymers are described in patent application WO 00/68282, the content of which forms an integral part of the invention.

Cationic poly(vinylactam) polymers according to the invention that are especially used include vinylpyrrolidone/dimethylaminopropylmethacrylamide/-dodecyldimethylmethacrylamidopropylammonium tosylate terpolymers, vinylpyrrolidone/dimethylaminopropylmethacrylamide/cocoylimethylmethacrylamidopropylammonium tosylate terpolymers and vinylpyrrolidone/dimethylaminopropylmethacrylamide/lauryldimethylmethacrylamido-propylammonium tosylate or chloride terpolymers.

The weight-average molecular mass of the cationic poly(vinylactam) polymers according to the present invention is preferably between 500 and 20 000 000. It is more particularly between 200 000 and 2 000 000 and even more preferably between 400 000 and 800 000.

Among the cationic amphiphilic polymers according to the invention, mention may also be made of acrylic terpolymers as described in patent application EP-1 090 623 and which consist of:

- from 5% to 80% by weight, preferably from 15% to 70% by weight and more preferably from 40% to 70% by weight of an acrylate monomer (a) chosen from a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl acrylate and a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl methacrylate;
- from 5% to 80% by weight, preferably from 10% to 70% by weight and more preferably from 20% to 60% by weight, of a monomer (b) chosen from a heterocyclic vinyl compound containing at least one nitrogen or sulphur atom, a (meth)acrylamide, a mono- or di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl (meth)acrylate and a mono- or di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl(meth)acrylamide;
- from 0.1% to 30% by weight, preferably from 0.1% to 10% by weight, of a monomer (c) chosen from:

- (i) a urethane produced by reaction between a monoethylenic unsaturated isocyanate and a non-ionic surfactant with a C<sub>1-4</sub> alkoxy end;
  - (ii) a block copolymer of 1,2-butylene oxide and of 1,2-ethylene oxide
  - (iii) a copolymerizable ethylenic unsaturated surfactant monomer obtained by condensation of a non-ionic surfactant with an α,β-ethylenic unsaturated carboxylic acid or its anhydride;
  - (iv) a surfactant monomer chosen from the products of reaction such as a urea of a monoethylenic unsaturated monoisocyanate with a non-ionic surfactant containing an amine function;
  - (v) a (meth)allyl ether of formula CH<sub>2</sub>=CR<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>OA<sub>m</sub>B<sub>n</sub>A<sub>p</sub>R<sub>2</sub> in which R<sub>1</sub> denotes a hydrogen atom or a methyl group, A denotes a propylenoxy or butylenoxy group, B denotes ethylenoxy, n is equal to zero or denotes an integer less than or equal to 200 and preferably less than 100, m and p denote zero or an integer less than n and R<sub>2</sub> is a hydrophobic group of at least 8 carbon atoms and preferably of C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>; and
  - (vi) a non-ionic monomer of urethane type produced by reaction of a monohydric non-ionic surfactant with a monoethylenic unsaturated isocyanate;
- the weight percentages of monomers being based on the total weight of the monomers constituting the terpolymer.

Acrylate monomers (a) that are preferred in particular comprise C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alkyl acrylates. Ethyl acrylate is most particularly preferred.

Examples of preferred monomers (b) which should be mentioned are N,N-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA), N,N-diethylaminoethyl acrylate, N,N-diethylaminoethyl methacrylate, N-t-butylaminoethyl acrylate, N-t-butylaminoethyl methacrylate, N,N-dimethylamino-propylacrylamide, N,N-dimethylaminopropylmethacrylamide, N,N-diethylaminopropylacrylamide and N,N-diethylaminopropylmethacrylamide. N,N-dimethylaminoethyl methacrylate is most particularly preferred.

The preferred monomers (c) are the copolymerizable ethylenic unsaturated surfactant monomers obtained by condensing a non-ionic surfactant with an  $\alpha, \beta$ -ethylenic unsaturated carboxylic acid or its anhydride, preferably C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> mono- or dicarboxylic acids or their anhydrides and more particularly acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic acid, maleic anhydride and most particularly itaconic acid and itaconic anhydride.

The monomers (c) that are particularly preferred correspond to the copolymerizable ethylenic unsaturated surfactant monomers obtained by condensing a non-ionic surfactant with itaconic acid. Among the non-ionic surfactants which may be mentioned in particular are C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> fatty alcohols alkoxylated with 2 to 100 mol and preferably from 5 to 50 mol of an alkylene oxide, such as, for example, polyethylene glycol ethers of C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> fatty alcohols and more particularly the polyethylene glycol ethers of cetyl alcohol which are called CETETH in the CTFA dictionary, 7th edition, 1997.

Acrylic terpolymers may thus be chosen from acrylic terpolymers consisting of acrylates, amino (meth)acrylates and C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> alkyl itaconate, polyoxyethylenated with 20 mol of ethylene oxide.

Conventional methods for preparing these acrylic terpolymers are known to those skilled in the art. Such methods include solution polymerization, precipitation polymerization and emulsion polymerization. Terpolymers in accordance with the invention and methods for preparing them are described in particular in patent applications EP-A-0 824 914 and EP-A-0 825 200.

Among these terpolymers, it is preferred in particular to use the AStructure<sup>7</sup> Plus<sup>®</sup> polymer sold by the company National Starch, which consists of acrylates, amino (meth)acrylates and C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> alkyl itaconate, polyoxyethylenated with 20 mol of ethylene

oxide, in the form of an aqueous dispersion containing 20% active material.

In addition to these monomers, the terpolymers can contain other monomers which allow the said terpolymers to be crosslinked. These monomers are used in relatively low proportions, of up to 2% by weight relative to the total weight of the monomers used to prepare the terpolymers. Such crosslinking monomers comprise aromatic monomers bearing several vinyl substituents, alicyclic monomers bearing several vinyl substituents, bifunctional esters of phthalic acid, bifunctional esters of methacrylic acid, multifunctional esters of acrylic acid, N-methylenebisacrylamide and aliphatic monomers bearing several vinyl substituents such as dienes, trienes and tetraenes.

Crosslinking monomers may be, in particular, divinylbenzenes, trivinylbenzenes, 1,2,4-trivinylcyclohexene, 1,5-hexadiene, 1,5,9-decatriene, 1,9-decadiene, 1,5-heptadiene, diallyl phthalates, ethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylates, penta- and tetraacrylates, triallyl pentaerythritols, octaallyl sucroses, cycloparaffins, cycloolefins and N-methylenebisacrylamide.

The associative polymers according to the invention may also be chosen from amphoteric associative polymers.

The term "amphoteric polymers" generally denotes polymers which comprise units K and M randomly distributed in the polymer chain, where K denotes a unit derived from a monomer comprising at least one basic nitrogen atom and M denotes a unit deriving from an acidic monomer containing one or more carboxylic or sulphonic groups, or else K and M may denote groups deriving from zwitterionic carboxybetaine or sulphobetaine monomers;

K and M may also denote a cationic polymer chain containing primary, secondary, tertiary or quaternary amine groups, in which at least one of the amine groups

bears a carboxylic or sulphonic group linked via a hydrocarbon-based radical, or else K and M form part of a chain of a polymer containing an  $\alpha,\beta$ -dicarboxylic ethylene unit in which one of the carboxylic groups has been made to react with a polyamine containing one or more primary or secondary amine groups.

The amphoteric polymers used according to the invention further comprise at least one fatty chain having 8 to 30 carbon atoms, and may be chosen, for example, from polymers derived from polyaspartic acid and containing at least one fatty chain having 8 to 30 carbon atoms, such as those:

- described and prepared in patent application EP 0 767 191, the content of which forms an integral part of the present invention. Such polymers are prepared in conventional manner by reacting polysuccinimide (PSI) with fatty-chain (C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>) amines in a solvent medium in the presence or absence of a basic catalyst such as, for example, aliphatic tertiary amines, followed by amphotericization of the resultant product by reaction with a halogenated organic acid.

Among the C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> fatty-chain amines which are reacted with the PSI, mention may be made in particular of octylamine, nonylamine, decylamine, dodecylamine, tetradecylamine, hexadecylamine, octadecylamine, octadecenylamine, eicosyldecylamine, octynylamine, decenylamine, dodecenylamine, tetradecenylamine, hexadecenylamine, octadecenylamine and eicosenylamine.

Examples of such polymers are prepared by reacting PSI with n-laurylamine or with n-stearylamine in the presence of N,N-dimethyl-1,3-propanediamine as basic catalyst, followed by amphotericization of the resultant product by reaction with potassium monochloroacetate. These polymers are prepared with greater details on pages 13 to 20 (lines 1-4) and in Examples 1 to 5 on pages 28 to 34 (lines 1-4) of the said patent application EP 0 767 191.

- described and prepared in patent application EP 0 884 344, whose content forms an integral part of the

present invention. Polymers of this kind are prepared by reacting gaseous ammonia with a C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> alkyl or alkenyl monomaleate in a solvent medium under reduced pressure at a temperature of 120-140°C for from 4 to 6 hours.

The C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> alkyl or alkenyl radicals may in particular be chosen from the following linear or branched radicals: decyl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl, octadecyl and oleyl.

Examples of such polymers include polymers containing aspartic acid units and decyl aspartate units, polymers containing aspartic acid units and dodecyl aspartate units, polymers containing aspartic acid units and cetyl aspartate units, polymers containing aspartic acid units and stearyl aspartate units, and polymers containing aspartic acid units and n-decylaspartamide units, which are described in Examples 1 to 6 in the said patent application.

- described and prepared in patent application EP 0 959 094, the content of which forms an integral part of the present invention. Polymers of this kind are prepared by reacting, in a solvent medium, gaseous ammonia with a maleic acid monoamide, polyoxyalkylenated and hydrophobically modified by a linear or branched C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> alkyl or alkenyl chain, optionally in a mixture with a monoester of maleic acid.

An example of a polymer thus prepared is described in Example 2 on page 11 of the said patent application.

- described and prepared in patent application EP 0 959 090, the content of which forms an integral part of the present invention. Hydrophobically modified polymers of this kind of high molecular weight are obtained from derivatives of maleic acid and gaseous ammonia and difunctional or polyfunctional amines or alcohols.

Examples of copolymers containing aspartic acid units and cetyl aspartate units or containing aspartic acid units and cetyl aspartate units are given,

respectively, in Examples 3 and 5 of the said patent application.

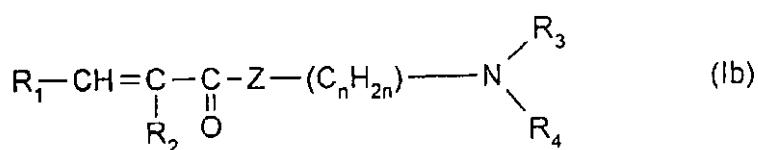
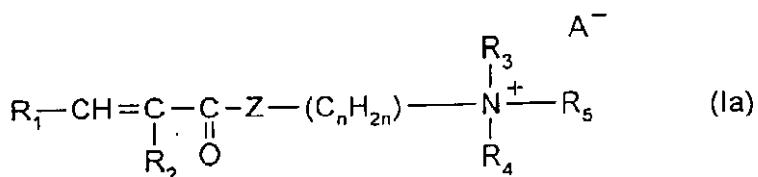
- or else those described and prepared in patent application EP 0 959 091, the content of which forms an integral part of the present invention. Hydrophobically modified polymers of this kind are prepared from maleic acid monoester or monoamide and gaseous ammonia.

Examples of such copolymers are given in Examples 1, 2, 3 and 5 of the said patent application.

Preferably, according to the present invention, the amphoteric polymers containing at least one fatty chain having 8 to 30 carbon atoms are chosen from those comprising at least one non-cyclic cationic unit. Even more particularly, the ones that are preferred are those prepared from or containing from 1 to 20 mol% of monomer comprising a fatty chain, preferably 1.5 to 15 mol% and even more particularly 1.5 to 6 mol%, relative to the total number of moles of monomers.

The said fatty-chain amphoteric polymers that are preferred according to the invention comprise, or are prepared by copolymerizing:

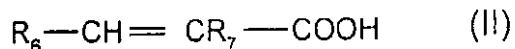
1) at least one monomer of formula (Ia) or (Ib):



in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a methyl radical, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub>, which may be identical or different, represent a linear or branched alkyl radical containing from 1 to 30 carbon atoms,

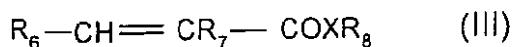
Z represents an NH group or an oxygen atom,  
 n is an integer from 2 to 5,  
 A<sup>-</sup> is an anion derived from an organic or mineral acid,  
 such as a methosulphate anion or a halide such as  
 chloride or bromide;

2) at least one monomer of formula (II)



in which R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, which may be identical or different,  
 represent a hydrogen atom or a methyl radical;  
 and

3) at least one monomer of formula (III):



in which R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, which may be identical or different,  
 represent a hydrogen atom or a methyl radical, X  
 denotes an oxygen or nitrogen atom and R<sub>8</sub> denotes a  
 linear or branched alkyl radical containing from 1 to  
 30 carbon atoms;

at least one of the monomers of formula (Ia), (Ib) or  
 (III) comprising at least one fatty chain.

The monomers of formulae (Ia) and (Ib) of the  
 present invention are preferably chosen from the group  
 consisting of:

- dimethylaminoethyl methacrylate, dimethylaminoethyl acrylate,
- diethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl acrylate,
- dimethylaminopropyl methacrylate, dimethylaminopropyl acrylate,
- dimethylaminopropylmethacrylamide, dimethylaminopropylacrylamide,

these monomers optionally being quaternized, for  
 example with a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl halide or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> dialkyl sulphate.

More particularly, the monomer of formula  
 (Ia) is chosen from acrylamidopropyltrimethylammonium

chloride and methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride.

The monomers of formula (II) of the present invention are preferably chosen from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid and 2-methylcrotonic acid. More particularly, the monomer of formula (II) is acrylic acid.

The monomers of formula (III) of the present invention are preferably chosen from the group consisting of C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> and more particularly C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> alkyl acrylates or methacrylates.

The monomers constituting the fatty-chain amphoteric polymers of the invention are preferably already neutralized and/or quaternized.

The ratio of the number of cationic charges/anionic charges is preferably equal to about 1.

The fatty-chain amphoteric polymers according to the invention preferably comprise from 1 mol% to 10 mol% of the monomer comprising a fatty chain (monomer of formula (Ia), (Ib) or (III)), and preferably from 1.5 mol% to 6 mol%.

The weight-average molecular weights of the fatty-chain amphoteric polymers according to the invention may range from 500 to 50 000 000 and are preferably between 10 000 and 5 000 000.

The fatty-chain amphoteric polymers according to the invention may also contain other monomers such as non-ionic monomers and in particular such as C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl acrylates or methacrylates.

Fatty-chain amphoteric polymers according to the invention are described and prepared, for example, in patent application WO 98/44012.

Among the fatty-chain amphoteric polymers according to the invention, the ones that are preferred are acrylic acid/(meth)acrylamidopropyltrimethylammonium chloride/stearyl methacrylate terpolymers.

In the oxidation dyeing composition according to the invention it is preferred to use an associative polymer of cationic or non-ionic type, and more

preferably still of cationic type. Even more preferably the associative polymer is chosen from cationic polyurethanes.

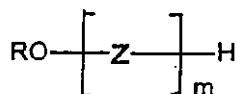
The associative polymer or polymers are present in the composition in amounts by weight of preferably between 0.05% and 10% and more preferably still between 0.1% and 5% of the total weight of the composition.

The ratio by weight of the fatty acid ester and/or the metal oxide to the associative polymer is preferably between 0.1 and 10 and more preferably between 0.5 and 5.

The fatty alcohol according to the invention may be non-oxyalkylenated and non-glycerolated, linear or branched, saturated or unsaturated, and contain 8 to 40 carbon atoms. By way of example mention may be made of cetyl alcohol, stearyl alcohol and oleyl alcohol.

The fatty alcohol is preferably oxyalkylenated or glycerolated.

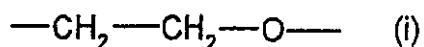
By oxyalkylenated fatty alcohol according to the invention is meant any pure fatty alcohol of the following structure:

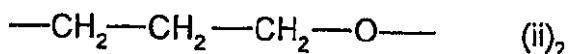
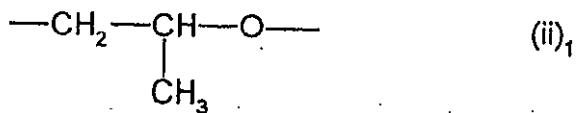


in which:

R denotes a saturated or unsaturated, linear or branched radical containing 8 to 40 carbon atoms and preferably 8 to 30,

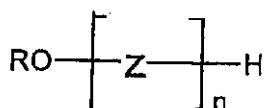
Z represents an oxyethylenated radical (i) and/or oxypropylenated radical (ii)<sub>1</sub> and (ii)<sub>2</sub>, of the following respective formulae:





m represents the number of ethylene oxide groups (i) and/or propylene oxide groups (ii)<sub>1</sub> or (ii)<sub>2</sub>, which ranges from 1 to 250 and preferably from 2 to 100.

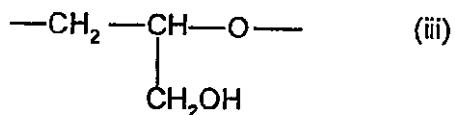
By glycerolated fatty alcohol is meant any pure fatty alcohol of the following structure:



in which

R denotes a saturated or unsaturated, linear or branched radical containing 8 to 40 carbon atoms and preferably 8 to 30,

Z represents a glycerolated radical (iii) of the following formula:



n represents the number of glycerol groups (iii) and is between 1 and 30 and preferably between 1 and 10.

Oxyalkylenated fatty alcohols which are particularly preferred according to the invention are saturated or unsaturated, linear or branched fatty alcohols containing 10 to 20 carbon atoms and from 2 to 40 ethylene oxide groups.

As compounds of oxyalkylenated fatty alcohol type mention may be made in particular of the following commercialized products:

Mergital LM2 (Cognis) [lauryl alcohol 2 EO];

Ifralan L12 (Ifrachem) and Rewopal 12 (Goldschmidt) [lauryl alcohol 12 EO];

Empilan KA 2.5/90FL (Albright & Wilson) and Mergital BL309 (Cognis) [decyl alcohol 3 EO];  
Empilan KA 5/90 FL (Albright & Wilson) and Mergital BL589 (Cognis) [decyl alcohol 5 EO];  
Brij 58 (Uniqema) and Simusol 58 (seppic) [cetyl alcohol 20 EO];  
Emulgin 05 (Cognis) [oleocetyl alcohol 5 EO];  
Mergital OC30 (Cognis) [oleocetyl alcohol 30 EO];  
Brij 72 (Uniqema) [stearyl alcohol 2 EO];  
Brij 76 (Uniqema) [stearyl alcohol 10 EO];  
Brij 78P (Uniqema) [stearyl alcohol 20 EO];  
Brij 700 (Uniqema) [stearyl alcohol 100 EO];  
Emulgin B1 (Cognis) [cetylstearyl alcohol 12 EO];  
Emulgin L (Cognis) [cetyl alcohol 9 EO and 2 PO];  
Witconol APM (Goldschmidt) [myristyl alcohol 3 PO].

As compounds of glycerolated fatty alcohol type mention may be made in particular of lauryl alcohol containing 4 mol of glycerol (INPCl name: Polyglyceryl-4 lauryl ether), oleyl alcohol containing 4 mol of glycerol (INPCl name: Polyglyceryl-4 oleyl ether), oleyl alcohol containing 2 mol of glycerol (INPCl name: Polyglyceryl-2 oleyl ether), cetearyl alcohol containing 2 mol of glycerol, cetearyl alcohol containing 6 mol of glycerol, oleocetyl alcohol containing 6 mol of glycerol, and octadecanol containing 6 mol of glycerol.

The fatty alcohol may represent a mixture of fatty alcohols, which means that, in a commercial product, a plurality of species of fatty alcohols may coexist in the form of a mixture.

The fatty alcohol is present in the composition in proportions by weight of preferably between 0.05% and 30% and more preferably still between 0.5% and 20% of the total weight of the composition.

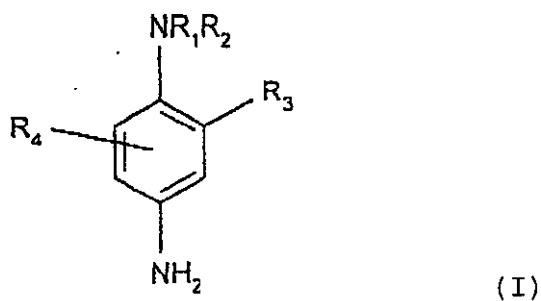
The oxidation dyes that may be used according to the invention are chosen from oxidation bases and/or couplers.

The compositions according to the invention preferably contain at least one oxidation base.

The oxidation bases that may be used in the context of the present invention are chosen from those conventionally used in oxidation dyeing, and among which mention may be made especially of ortho- and para-phenylenediamines, double bases, ortho- and para-aminophenols, heterocyclic bases, and also the addition salts thereof with an acid.

Mention may be made especially of:

- (I) the para-phenylenediamines of formula (I) below, and the addition salts thereof with an acid:



in which:

R<sub>1</sub> represents a hydrogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radical, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> monohydroxyalkyl radical, a C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> polyhydroxy-alkyl radical, a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl radical or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radical substituted with a nitrogenous, phenyl or 4'-aminophenyl group;

R<sub>2</sub> represents a hydrogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radical, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> monohydroxyalkyl radical, a C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> polyhydroxy-alkyl radical, a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl radical or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radical substituted with a nitrogenous group;

R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> may also form, with the nitrogen atom that bears them, a 5- or 6-membered nitrogen heterocycle optionally substituted with one or more alkyl, hydroxyl or ureido groups;

R<sub>3</sub> represents a hydrogen atom, a halogen atom such as a chlorine atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radical, a sulpho radical, a carboxyl radical, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> monohydroxyalkyl radical, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydroxyalkoxy radical, an acetylamino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy radical, a mesylamino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-

alkoxy radical or a carbamoylamino( $C_1-C_4$ )alkoxy radical,

$R_4$  represents a hydrogen or halogen atom or a  $C_1-C_4$  alkyl radical.

Among the nitrogenous groups of formula (I) above, mention may be made especially of amino, mono- $(C_1-C_4)$ alkylamino, di( $C_1-C_4$ )alkylamino, tri( $C_1-C_4$ )alkylamino, monohydroxy( $C_1-C_4$ )alkylamino, imidazolinium and ammonium radicals.

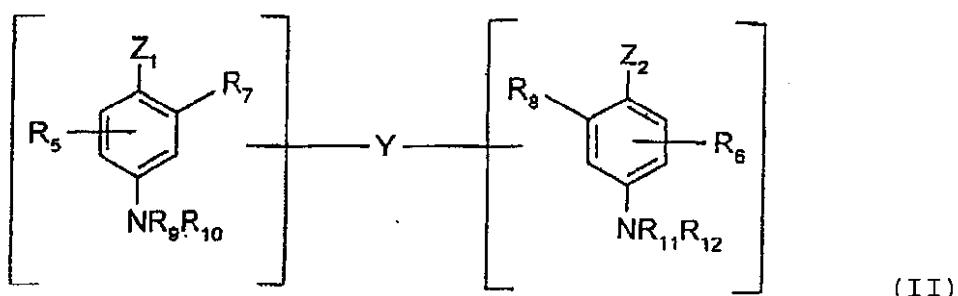
Among the para-phenylenediamines of formula (I) above, mention may be made more particularly of para-phenylenediamine, para-toluenediamine, 2-chloro-para-phenylenediamine, 2,3-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-diethyl-para-phenylenediamine, 2,5-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-diethyl-para-phenylenediamine, N,N-dipropyl-para-phenylenediamine, 4-amino-N,N-diethyl-3-methylaniline, N,N-bis( $\beta$ -hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, 4-amino-N,N-bis( $\beta$ -hydroxyethyl)-2-methylaniline, 4-amino-N,N-bis( $\beta$ -hydroxyethyl)-2-chloroaniline, 2- $\beta$ -hydroxyethyl-para-phenylenediamine, 2-fluoro-para-phenylenediamine, 2-isopropyl-para-phenylenediamine, N-( $\beta$ -hydroxypropyl)-para-phenylenediamine, 2-hydroxymethyl-para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-3-methyl-para-phenylenediamine, N-ethyl-N-( $\beta$ -hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, N-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)-para-phenylenediamine, N-(4'-aminophenyl)-para-phenylenediamine, N-phenyl-para-phenylenediamine and 2- $\beta$ -hydroxyethoxy-para-phenylenediamine, 2- $\beta$ -acetylaminooxy-para-phenylenediamine, N-( $\beta$ -methoxyethyl)-para-phenylenediamine, 2-methyl-1-N- $\beta$ -hydroxyethyl-para-phenylenediamine, and the addition salts thereof with an acid.

Among the para-phenylenediamines of formula (I) above, para-phenylenediamine, para-toluenediamine, 2-isopropyl-para-phenylenediamine, 2- $\beta$ -hydroxyethyl-para-phenylenediamine, 2- $\beta$ -hydroxyethoxy-para-phenylenediamine, 2,6-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-diethyl-para-phenylenediamine, 2,3-dimethyl-para-

phenylenediamine, *N,N*-bis( $\beta$ -hydroxyethyl)-para-phenylenediamine and 2-chloro-para-phenylenediamine, and the addition salts thereof with an acid, are most particularly preferred.

- (II) According to the invention, the term double bases means compounds containing at least two aromatic nuclei bearing amino and/or hydroxyl groups.

Among the double bases that can be used as oxidation bases in the dye compositions in accordance with the invention, mention may be made especially of the compounds corresponding to formula (II) below, and the addition salts thereof with an acid:



in which:

- $Z_1$  and  $Z_2$ , which may be identical or different, represent a hydroxyl or  $-NH_2$  radical which may be substituted with a  $C_1$ - $C_4$  alkyl radical or with a linker arm Y;
- the linker arm Y represents a linear or branched alkylene chain containing from 1 to 14 carbon atoms, which may be interrupted by or terminated with one or more nitrogenous groups and/or one or more heteroatoms such as oxygen, sulphur or nitrogen atoms, and optionally substituted with one or more hydroxyl or  $C_1$ - $C_6$  alkoxy radicals;
- $R_5$  and  $R_6$  represent a hydrogen or halogen atom, a  $C_1$ - $C_4$  alkyl radical, a  $C_1$ - $C_4$  monohydroxyalkyl radical, a  $C_2$ - $C_4$  polyhydroxyalkyl radical, a  $C_1$ - $C_4$  aminoalkyl radical or a linker arm Y;

-  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  and  $R_{12}$ , which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a linker arm  $Y$  or a  $C_1$ - $C_4$  alkyl radical;

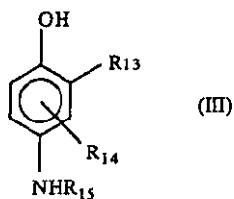
it being understood that the compounds of formula (II) contain only one linker arm  $Y$  per molecule.

Among the nitrogenous groups of formula (II) above, mention may especially be made of amino, mono( $C_1$ - $C_4$ )alkylamino, di( $C_1$ - $C_4$ )alkylamino, tri( $C_1$ - $C_4$ )alkylamino, monohydroxy( $C_1$ - $C_4$ )alkylamino, imidazolinium and ammonium radicals.

Among the double bases of formula (II) above, mention may be made more particularly of  $N,N'$ -bis( $\beta$ -hydroxyethyl)- $N,N'$ -bis(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropanol,  $N,N'$ -bis( $\beta$ -hydroxyethyl)- $N,N'$ -bis(4'-amino-phenyl)ethylenediamine,  $N,N'$ -bis(4-aminophenyl)tetra-methylenediamine,  $N,N'$ -bis( $\beta$ -hydroxyethyl)- $N,N'$ -bis(4-aminophenyl)tetramethylenediamine,  $N,N'$ -bis(4-methylaminophenyl)tetramethylenediamine,  $N,N'$ -bis(ethyl)- $N,N'$ -bis(4'-amino-3'-methylphenyl)ethylenediamine and 1,8-bis(2,5-diaminophenoxy)-3,5-dioxaoctane, and the addition salts thereof with an acid.

Among these double bases of formula (II),  $N,N'$ -bis( $\beta$ -hydroxyethyl)- $N,N'$ -bis(4'-aminophenyl)-1,3-diaminopropanol and 1,8-bis(2,5-diaminophenoxy)-3,5-dioxaoctane, or one of the addition salts thereof with an acid, are particularly preferred.

- (III) the para-aminophenols corresponding to formula (III) below, and the addition salts thereof with an acid:



in which:

$R_{13}$  represents a hydrogen atom, a halogen atom such as fluorine, or a  $C_1$ - $C_4$  alkyl,  $C_1$ - $C_4$  monohydroxyalkyl,  $(C_1$ - $C_4)$ alkoxy( $C_1$ - $C_4$ )alkyl,  $C_1$ - $C_4$  aminoalkyl or hydroxy( $C_1$ - $C_4$ )alkylamino( $C_1$ - $C_4$ )alkyl radical.

$R_{14}$  represents a hydrogen atom, a halogen atom such as fluorine, or a  $C_1$ - $C_4$  alkyl,  $C_1$ - $C_4$  monohydroxyalkyl,  $C_2$ - $C_4$  polyhydroxyalkyl,  $C_1$ - $C_4$  aminoalkyl,  $C_1$ - $C_4$  cyanoalkyl or  $(C_1$ - $C_4)$ alkoxy-( $C_1$ - $C_4$ )alkyl radical.

$R_{15}$  represents a hydrogen atom or a  $C_1$ - $C_4$  alkyl radical.

Among the para-aminophenols of formula (III) above, mention may be made more particularly of para-aminophenol, 4-amino-3-methylphenol, 4-amino-3-fluorophenol, 4-amino-3-hydroxymethylphenol, 4-amino-2-methylphenol, 4-amino-2-hydroxymethylphenol, 4-amino-2-methoxymethylphenol, 4-amino-2-aminomethylphenol and the 4-amino-2-( $\beta$ -hydroxyethylaminomethyl)phenol and the addition salts thereof with an acid.

- (IV) the ortho-aminophenols that can be used as oxidation bases in the context of the present invention are chosen especially from 2-aminophenol, 2-amino-1-hydroxy-5-methylbenzene, 2-amino-1-hydroxy-6-methylbenzene and 5-acetamido-2-aminophenol, and the addition salts thereof with an acid.

- (V) among the heterocyclic bases that can be used as oxidation bases in the dye compositions in accordance with the invention, mention may be made more particularly of pyridine derivatives, pyrimidine derivatives and pyrazole derivatives, and the addition salts thereof with an acid.

Among the pyridine derivatives, mention may be made more particularly of the compounds described, for example, in patents GB 1 026 978 and GB 1 153 196, such as 2,5-diaminopyridine, 2-(4-methoxyphenyl)amino-3-aminopyridine, 2,3-diamino-6-methoxypyridine, 2-( $\beta$ -methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxypyridine and 3,4-diaminopyridine, and the addition salts thereof with an acid.

Among the pyrimidine derivatives, mention may be made more particularly of the compounds described,

for example, in German patent DE 2 359 399 or Japanese patents JP 88-169 571 and JP 91-10659 or patent application WO 96/15765, such as 2,4,5,6-tetraamino-pyrimidine, 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine and 2,5,6-triaminopyrimidine, and pyrazolopyrimidine derivatives such as those mentioned in patent application FR-A-2 750 048 and among which mention may be made of pyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine; 2,5-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine; pyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,5-diamine; 2,7-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,5-diamine; 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-5-ol; 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)ethanol; 2-(7-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-ylamino)ethanol; 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)(2-hydroxyethyl)amino]ethanol, 2-[(7-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)(2-hydroxyethyl)amino]ethanol; 5,6-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine; 2,6-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine; 2,5,N7-tetramethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine and 3-amino-5-methyl-7-imidazolylpropylamino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidine and the addition salts thereof and the tautomeric forms thereof, when a tautomeric equilibrium exists, and the addition salts thereof with an acid.

Among the pyrazole derivatives, mention may be made more particularly of the compounds described in patents DE 3 843 892, DE 4 133 957 and patent applications WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 and DE 195 43 988, such as 4,5-diamino-1-methylpyrazole, 3,4-diaminopyrazole, 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, 4,5-diamino-1,3-dimethylpyrazole, 4,5-diamino-3-methyl-1-phenylpyrazole, 4,5-diamino-1-methyl-3-phenylpyrazole, 4-amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazole, 1-benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-methylpyrazole, 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-methylpyrazole, 4,5-

diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)pyrazole, 4,5-diamino-1-ethyl-3-methoxypyrazole, 4,5-diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)pyrazole, 4,5-diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazole, 4,5-diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazole, 4,5-diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazole, 4,5-diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazole, 4-amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazole, 3,4,5-triaminopyrazole, 1-methyl-3,4,5-triaminopyrazole, 3,5-diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazole and 3,5-diamino-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazole, and the addition salts thereof with an acid.

According to the present invention, the oxidation bases preferably represent from 0.0005% to 12% by weight approximately of the total weight of the composition, and even more preferably from 0.005% to 8% by weight approximately of this weight.

The couplers that may be used in the dyeing method according to the invention are those conventionally used in oxidation dye compositions, that is to say meta-aminophenols, meta-phenylenediamines and meta-diphenols, naphthols and heterocyclic couplers such as, for example, indole derivatives, indoline derivatives, sesamol and its derivatives, pyridine derivatives, pyrazolotriazole derivatives, pyrazolones, indazoles, benzimidazoles, benzothiazoles, benzoxazoles, 1,3-benzodioxoles and quinolines, and the addition salts thereof with an acid.

These couplers are chosen more particularly from 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethoxy)benzene, 2-methyl-5-aminophenol, 5-N-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-2-methylphenol, 3-aminophenol, 1,3-dihydroxybenzene, 1,3-dihydroxy-2-methylbenzene, 4-chloro-1,3-dihydroxybenzene, 2-amino-4-( $\beta$ -hydroxyethylamino)-1-methoxybenzene, 1,3-diaminobenzene, 1,3-bis(2,4-diaminophenoxy)propane, sesamol, 1-amino-2-methoxy-4,5-methylenedioxybenzene,  $\alpha$ -naphthol, 6-hydroxyindole, 4-hydroxyindole, 4-hydroxy-N-methylindole, 6-hydroxyindoline, 2,6-dihydroxy-4-methylpyridine, 1H-3-methylpyrazol-5-one, 1-phenyl-3-methylpyrazol-5-one, 2-amino-

3-hydroxypyridine, 3,6-dimethylpyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazole and 2,6-dimethylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, and the addition salts thereof with an acid.

When they are present, these couplers preferably represent from 0.0001% to 10% by weight approximately of the total weight of the composition, and even more preferably from 0.005% to 5% by weight approximately.

In general, the addition salts with an acid of the oxidation bases and couplers are chosen especially from the hydrochlorides, hydrobromides, sulphates, tartrates, lactates and acetates.

The composition in accordance with the invention may also comprise direct dyes, in addition to the oxidation dyes defined above, in order to enrich the shades with glints. These direct dyes may especially be chosen from neutral, cationic or anionic nitro dyes, azo dyes or anthraquinone dyes, in a weight proportion of from approximately 0.001% to 20% and preferably from 0.01% to 10% of the total weight of the composition.

The composition (A) and/or the composition (B) may further comprise, more particularly, at least one cationic or amphoteric substantive polymer different from the associative polymers of the invention.

For the purposes of the present invention, the term "cationic polymer" denotes any polymer containing cationic groups and/or groups that may be ionized into cationic groups.

The cationic substantive polymers that may be used in accordance with the present invention may be chosen from all those already known per se as improving the cosmetic properties of the hair, i.e. especially those described in patent application EP-A-337 354 and in French patents FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 and 2 519 863.

The cationic polymers that are preferred are chosen from those containing units comprising primary,

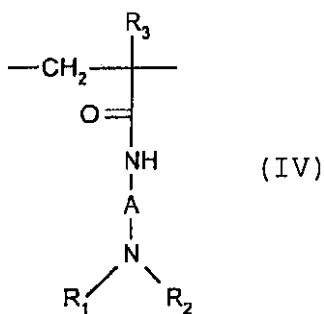
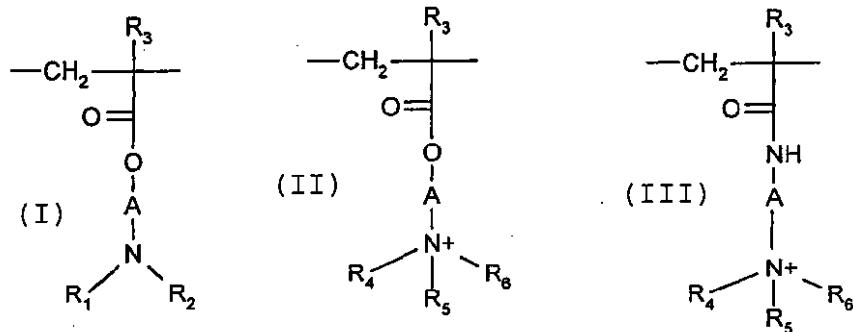
secondary, tertiary and/or quaternary amine groups, which may either form part of the main polymer chain or may be borne by a side substituent directly attached thereto.

The cationic polymers used generally have a number-average molecular mass of between 500 and  $5 \times 10^6$  approximately and preferably between  $10^3$  and  $3 \times 10^6$  approximately.

Among the cationic polymers those that may be mentioned more particularly are polymers of the polyamine, polyamino amide and polyquaternary ammonium type.

These are known products. They are described in particular in French patents nos. 2 505 348 and 2 542 997. Among the said polymers, mention may be made of:

(1) homopolymers or copolymers derived from acrylic or methacrylic esters or amides and comprising at least one of the units of formula (I), (II), (III) or (IV) below:



in which:

$R_3$ , which may be identical or different, denote a hydrogen atom or a  $CH_3$  radical;

$A$ , which may be identical or different, represent a linear or branched alkyl group of 1 to 6 carbon atoms, preferably 2 or 3 carbon atoms, or a hydroxyalkyl group of 1 to 4 carbon atoms;

$R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$ , which may be identical or different, represent an alkyl group containing from 1 to 6 carbon atoms;

$R_1$  and  $R_2$ , which may be identical or different, represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 6 carbon atoms, and preferably methyl or ethyl;

$X$  denotes an anion derived from an inorganic or organic acid, such as a methosulphate anion or a halide such as chloride or bromide.

The polymers of family (1) can also contain one or more units derived from comonomers which may be chosen from the family of acrylamides, methacrylamides, diacetone acrylamides, acrylamides and methacrylamides substituted on the nitrogen with lower ( $C_1-C_4$ ) alkyls, acrylic or methacrylic acids or esters thereof, vinyllactams such as vinylpyrrolidone or vinylcaprolactam, and vinyl esters. Thus, among these polymers of family (1), mention may be made of:

- copolymers of acrylamide and of dimethylaminoethyl methacrylate quaternized with dimethyl sulphate or with a dimethyl halide, such as the product sold under the name Hercofloc by the company Hercules,
- the copolymers of acrylamide and of methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride described, for example, in patent application EP-A-080 976 and sold under the name Bina Quat P 100 by the company Ciba Geigy,
- the copolymer of acrylamide and of methacryloyloxyethyltrimethylammonium methosulphate sold under the name Reten by the company Hercules,
- quaternized or non-quaternized vinylpyrrolidone/alkylaminoalkyl acrylate or methacrylate copolymers, such as the products sold under the name "Gafquat" by the company ISP, such as, for example, "Gafquat 734" or

"Gafquat 755", or alternatively the products known as "Copolymer 845, 958 and 937". These polymers are described in detail in French patents 2 077 143 and 2 393 573,

- dimethylaminoethyl methacrylate/vinylcaprolactam/-vinylpyrrolidone terpolymers, such as the product sold under the name Gaffix VC 713 by the company ISP,
- vinylpyrrolidone/methacrylamidopropyldimethylamine copolymers sold in particular under the name Styleze CC 10 by ISP, and
- quaternized vinylpyrrolidone/dimethylaminopropylmethacrylamide copolymers such as the product sold under the name "Gafquat HS 100" by the company ISP.

(2) The cellulose ether derivatives containing quaternary ammonium groups, described in French patent 1 492 597, and in particular polymers sold under the names "JR" (JR 400, JR 125 and JR 30M) or "LR" (LR 400 or LR 30M) by the company Union Carbide Corporation. These polymers are also defined in the CTFA dictionary as quaternary ammoniums of hydroxyethylcellulose that have reacted with an epoxide substituted with a trimethylammonium group.

(3) Cationic cellulose derivatives such as cellulose copolymers or cellulose derivatives grafted with a water-soluble monomer of quaternary ammonium, and described in particular in US patent 4 131 576, such as hydroxyalkylcelluloses, for instance hydroxymethyl-, hydroxyethyl- or hydroxypropylcelluloses grafted, in particular, with a methacryloylethyltrimethylammonium, methacrylamidopropyltrimethylammonium or dimethyl-diallylammonium salt.

The commercial products corresponding to this definition are more particularly the products sold under the names "Celquat L 200" and "Celquat H 100" by the company National Starch.

(4) The cationic polysaccharides described more particularly in US patents 3 589 578 and 4 031 307, such as guar gums containing cationic trialkylammonium groups. Guar gums modified with a salt (e.g. chloride)

of 2,3-epoxypropyltrimethylammonium are used, for example.

Such products are sold in particular under the trade names Jaguar C13 S, Jaguar C 15, Jaguar C 17 or Jaguar C162 by the company Meyhall.

(5) Polymers consisting of piperazinyl units and of divalent alkylene or hydroxyalkylene radicals containing straight or branched chains, optionally interrupted by oxygen, sulphur or nitrogen atoms or by aromatic or heterocyclic rings, as well as the oxidation and/or quaternization products of these polymers. Such polymers are described, in particular, in French patents 2 162 025 and 2 280 361.

(6) Water-soluble polyamino amides prepared in particular by polycondensation of an acidic compound with a polyamine; these polyamino amides can be crosslinked with an epihalohydrin, a diepoxide, a dianhydride, an unsaturated dianhydride, a bis-unsaturated derivative, a bis-halohydrin, a bis-azetidinium, a bis-haloacyldiamine, a bis-alkyl halide or alternatively with an oligomer resulting from the reaction of a difunctional compound which is reactive with a bis-halohydrin, a bis-azetidinium, a bis-haloacyldiamine, a bis-alkyl halide, an epihalohydrin, a diepoxide or a bis-unsaturated derivative; the crosslinking agent being used in proportions ranging from 0.025 to 0.35 mol per amine group of the polyamino amide; these polyamino amides can be alkylated or, if they contain one or more tertiary amine functions, they can be quaternized. Such polymers are described, in particular, in French patents 2 252 840 and 2 368 508.

(7) The polyamino amide derivatives resulting from the condensation of polyalkylene polyamines with polycarboxylic acids followed by alkylation with difunctional agents. Mention may be made, for example, of adipic acid/dialkylaminohydroxyalkyldialkylene-triamine polymers in which the alkyl radical contains from 1 to 4 carbon atoms and preferably denotes methyl,

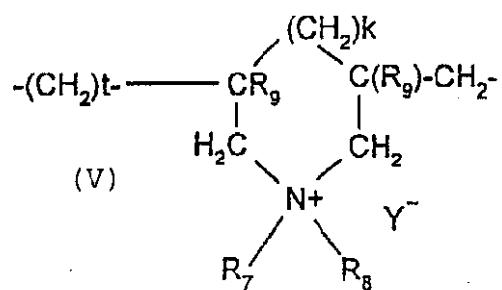
ethyl or propyl. Such polymers are described in particular in French patent 1 583 363.

Among these derivatives, mention may be made more particularly of the adipic acid/dimethylamino-hydroxypropyl/diethylenetriamine polymers sold under the name "Cartaretine F, F4 or F8" by the company Sandoz.

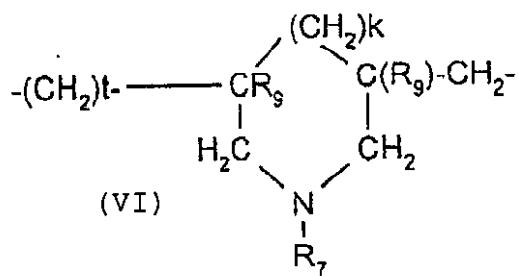
(8) The polymers obtained by reaction of a polyalkylene polyamine containing two primary amine groups and at least one secondary amine group with a dicarboxylic acid chosen from diglycolic acid and saturated aliphatic dicarboxylic acids having from 3 to 6 carbon atoms. The molar ratio between the polyalkylene polyamine and the dicarboxylic acid is between 0.8:1 and 1.4:1; the polyamino amide resulting therefrom is reacted with epichlorohydrin in a molar ratio of epichlorohydrin relative to the secondary amine group of the polyamino amide of between 0.5:1 and 1.8:1. Such polymers are described in particular in US patents 3 227 615 and 2 961 347.

Polymers of this type are sold in particular under the name "Hercosett 57" by the company Hercules Inc. or alternatively under the name "PD 170" or "Delsette 101" by the company Hercules in the case of the adipic acid/epoxypropyl/diethylenetriamine copolymer.

(9) Cyclopolymers of alkyldiallylamine or of dialkyldiallylammonium, such as the homopolymers or copolymers containing, as main constituent of the chain, units corresponding to formula (V) or (VI):



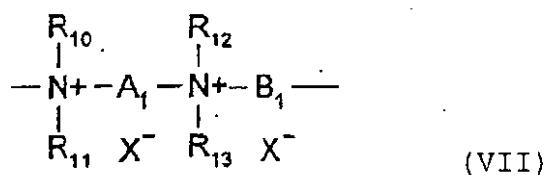
62



in which formulae k and t are equal to 0 or 1, the sum k + t being equal to 1; R<sub>9</sub> denotes a hydrogen atom or a methyl radical; R<sub>7</sub> and R<sub>8</sub>, independently of each other, denote an alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms, a hydroxyalkyl group in which the alkyl group preferably has 1 to 5 carbon atoms, a lower C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> amidoalkyl group, or R<sub>7</sub> and R<sub>8</sub> can denote, together with the nitrogen atom to which they are attached, heterocyclic groups such as piperidyl or morpholinyl; R<sub>7</sub> and R<sub>8</sub>, independently of each other, preferably denote an alkyl group having from 1 to 4 carbon atoms; Y<sup>-</sup> is an anion such as bromide, chloride, acetate, borate, citrate, tartrate, bisulphate, bisulphite, sulphate or phosphate. These polymers are described in particular in French patent 2 080 759 and in its Certificate of Addition 2 190 406.

Among the polymers defined above, mention may be made more particularly of the dimethyldiallyl-ammonium chloride homopolymer sold under the name "Merquat 100" by the company Calgon (and its homologues of low weight-average molecular mass) and the copolymers of diallyldimethylammonium chloride and of acrylamide, sold under the name "Merquat 550".

(10) The quaternary diammonium polymer containing repeating units corresponding to the formula:



in which formula (VII):

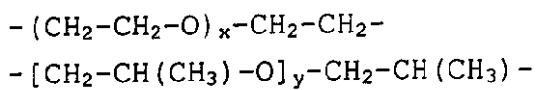
$R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  and  $R_{13}$ , which may be identical or different, represent aliphatic, alicyclic or arylaliphatic radicals containing from 1 to 6 carbon atoms or lower hydroxyalkylaliphatic radicals, or alternatively  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  and  $R_{13}$ , together or separately, constitute, with the nitrogen atoms to which they are attached, heterocycles optionally containing a second heteroatom other than nitrogen, or alternatively  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  and  $R_{13}$  represent a linear or branched  $C_1-C_6$  alkyl radical substituted with a nitrile, ester, acyl or amide group or a group  $-CO-O-R_{14}-D$  or  $-CO-NH-R_{14}-D$  where  $R_{14}$  is an alkylene and D is a quaternary ammonium group;

$A_1$  and  $B_1$  represent polymethylene groups containing from 2 to 6 carbon atoms which may be linear or branched, saturated or unsaturated, and which may contain, linked to or intercalated in the main chain, one or more aromatic rings or one or more oxygen or sulphur atoms or sulphoxide, sulphone, disulphide, amino, alkylamino, hydroxyl, quaternary ammonium, ureido, amide or ester groups, and

$X^-$  denotes an anion derived from an inorganic or organic acid;

$A_1$ ,  $R_{10}$  and  $R_{12}$  can form, with the two nitrogen atoms to which they are attached, a piperazine ring; in addition, if  $A_1$  denotes a linear or branched, saturated or unsaturated alkylene or hydroxyalkylene radical,  $B_1$  can also denote a group  $-(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$  in which n is between 1 and 100 and preferably between 1 and 50, and D denotes:

a) a glycol residue of formula:  $-O-Z-O-$ , where Z denotes a linear or branched hydrocarbon-based radical or a group corresponding to one of the following formulae:



where x and y denote an integer from 1 to 4, representing a defined and unique degree of polymerization or any number from 1 to 4 representing an average degree of polymerization;

b) a bis-secondary diamine residue such as a piperazine derivative;

c) a bis-primary diamine residue of formula:  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$ , where Y denotes a linear or branched hydrocarbon-based radical, or alternatively the divalent radical

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ;

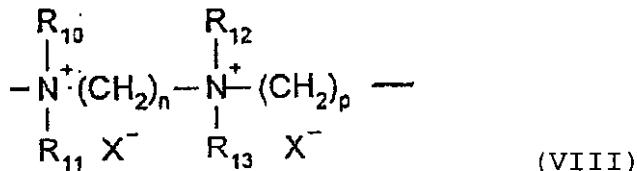
d) a ureylene group of formula:  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ .

Preferably,  $\text{X}^-$  is an anion such as chloride or bromide.

These polymers generally have a number-average molecular mass of between 1000 and 100 000.

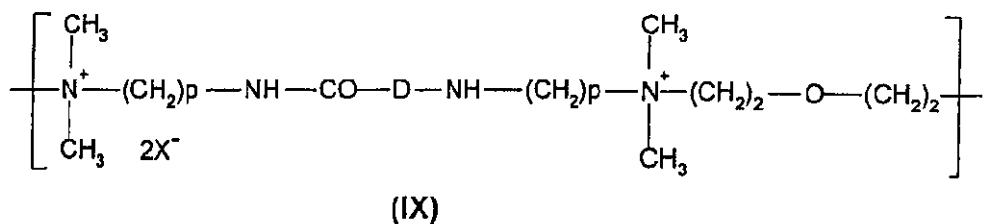
Polymers of this type are described in particular in French patents 2 320 330, 2 270 846, 2 316 271, 2 336 434 and 2 413 907 and US patents 2 273 780, 2 375 853, 2 388 614, 2 454 547, 3 206 462, 2 261 002, 2 271 378, 3 874 870, 4 001 432, 3 929 990, 3 966 904, 4 005 193, 4 025 617, 4 025 627, 4 025 653, 4 026 945 and 4 027 020.

It is more particularly possible to use polymers that consist of repeating units corresponding to the following formula (VIII):



in which  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$  and  $\text{R}_{13}$ , which may be identical or different, denote an alkyl or hydroxyalkyl radical containing from 1 to 4 carbon atoms approximately, n and p are integers ranging from 2 to 20 approximately, and  $\text{X}^-$  is an anion derived from an inorganic or organic acid.

(11) Polyquaternary ammonium polymers consisting of repeating units of formula (IX):



in which:

$p$  denotes an integer ranging from 1 to 6 approximately,  $D$  may be zero or may represent a group  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$  in which  $r$  denotes a number equal to 4 or 7, and  $X^-$  is an anion derived from an organic or inorganic acid.

The cationic polymers containing units of formula (IX) are described in particular in patent application EP-A-122 324 and can be prepared by the processes described in US patents Nos. 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906 and 4 719 282.

Among these polymers preference is given to those having a molecular mass, measured by carbon 13 NMR, of less than 100 000, and in whose formula:

$p$  is 3, and

a)  $D$  represents a group  $-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ ,  $X$  denotes a chlorine atom, the molecular mass measured by carbon 13 NMR ( $^{13}\text{C}$  NMR) being about 5600; a polymer of this type is proposed by the company Miranol under the name Mirapol-AD1,

b)  $D$  represents a group  $-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-$ ,  $X$  denotes a chlorine atom, the molecular mass measured by carbon 13 NMR ( $^{13}\text{C}$  NMR) being about 8100; a polymer of this type is proposed by the company Miranol under the name Mirapol-AZ1,

c)  $D$  denotes the value zero,  $X$  denotes a chlorine atom, the molecular mass measured by carbon 13 NMR ( $^{13}\text{C}$  NMR) being about 25 500; a polymer of this type is sold by the company Miranol under the name Mirapol-A15,

d) a block copolymer formed of units corresponding to the polymers described in paragraphs a) and c), proposed by the company Miranol under the names Mirapol-9 ( $^{13}\text{C}$  NMR molecular mass about 7800),

Mirapol-175 ( $^{13}\text{C}$  NMR molecular mass about 8000) and Mirapol-95 ( $^{13}\text{C}$  NMR molecular mass about 12 500).

More particularly still, preference is given, in accordance with the invention, to the polymer with units of formula (IX) in which p is 3, D denotes the value zero, and X denotes a chlorine atom, the molecular mass measured by carbon 13 NMR ( $^{13}\text{C}$  NMR) being about 25 500.

(12) Quaternary polymers of vinylpyrrolidone and of vinylimidazole, such as, for example, the products sold under the names Luviquat FC 905, FC 550 and FC 370 by the company BASF.

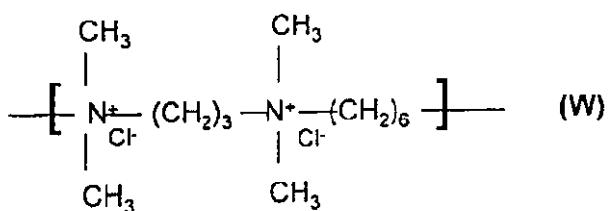
(13) Polyamines such as Polyquart H sold by Henkel, which is given under the reference name "Polyethylene glycol (15) tallow polyamine" in the CTFA dictionary.

(14) Crosslinked methacryloyloxy( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )alkyltri- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkylammonium salt polymers such as the polymers obtained by homopolymerization of dimethylaminoethyl methacrylate quaternized with methyl chloride, or by copolymerization of acrylamide with dimethylaminoethyl methacrylate quaternized with methyl chloride, the homo- or copolymerization being followed by crosslinking with a compound containing olefinic unsaturation, in particular methylenebisacrylamide. A crosslinked acrylamide/methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride copolymer (20/80 by weight) in the form of a dispersion containing 50% by weight of the said copolymer in mineral oil can be used more particularly. This dispersion is sold under the name "Salcare® SC 92" by the company Allied Colloids. A crosslinked methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride homopolymer containing about 50% by weight of the homopolymer in mineral oil or in a liquid ester can also be used. These dispersions are sold under the names "Salcare® SC 95" and "Salcare® SC 96" by the company Allied Colloids.

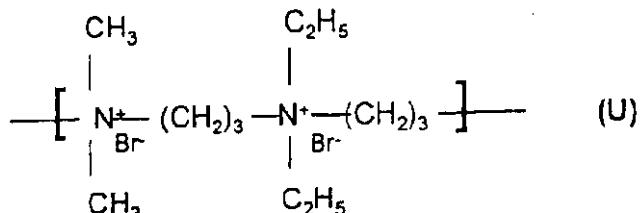
Other cationic polymers which can be used in the context of the invention are polyalkyleneimines, in particular polyethyleneimines, polymers containing

vinylpyridine or vinylpyridinium units, condensates of polyamines and of epichlorohydrin, quaternary polyureylenes and chitin derivatives.

Among all the cationic polymers which may be used in the context of the present invention, it is preferred to use the polymers of families (1), (9), (10), (11), (12) and (14) and even more preferably the polymers comprising repeating units of formulae (W) and (U) below:



and in particular those whose molecular weight, determined by gel permeation chromatography, is between 9500 and 9900;



and in particular those whose molecular weight, determined by gel permeation chromatography, is about 1200.

The concentration of substantive cationic polymer in the composition according to the present invention may range from 0.01% to 10% by weight relative to the total weight of the composition, preferably from 0.05% to 5% and even more preferably from 0.1% to 3%.

#### Amphoteric polymers

The amphoteric substantive polymers that may be used in accordance with the present invention may be chosen from polymers comprising units K and M randomly distributed in the polymer chain, in which K denotes a

unit derived from a monomer comprising at least one basic nitrogen atom and M denotes a unit derived from an acidic monomer comprising one or more carboxylic or sulphonic groups, or alternatively K and M may denote groups derived from zwitterionic carboxybetaine or sulphobetaine monomers;

K and M may also denote a cationic polymer chain comprising primary, secondary, tertiary or quaternary amine groups, in which at least one of the amine groups bears a carboxylic or sulphonic group linked via a hydrocarbon-based radical, or alternatively K and M form part of a chain of a polymer containing an  $\alpha,\beta$ -dicarboxylic ethylene unit in which one of the carboxylic groups has been made to react with a polyamine comprising one or more primary or secondary amine groups.

The amphoteric polymers corresponding to the above definition that are more particularly preferred are chosen from the following polymers:

(1) polymers resulting from the copolymerization of a monomer derived from a vinyl compound bearing a carboxylic group such as, more particularly, acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid,  $\alpha$ -chloroacrylic acid, and a monomer derived from a substituted vinyl compound containing at least one basic atom, such as, more particularly, dialkylaminoalkyl methacrylate and acrylate, dialkylaminoalkylmethacrylamide and -acrylamide. Such compounds are described in US patent No. 3 836 537. Mention may also be made of the sodium acrylate/acrylamidopropyltrimethylammonium chloride copolymer sold under the name Polyquart KE 3033 by the company Henkel.

The substituted vinyl compound containing at least one basic atom may also be a dialkyldiallylammonium salt such as dimethyldiallyl-ammonium chloride. The copolymers of acrylic acid and of the latter monomer are proposed under the names Merquat 280, Merquat 295 and Merquat Plus 3330 by the company Calgon.

(2) Polymers containing units derived from:

- a) at least one monomer chosen from acrylamides and methacrylamides substituted on the nitrogen with an alkyl radical,
- b) at least one acidic comonomer containing one or more reactive carboxylic groups, and
- c) at least one basic comonomer such as esters containing primary, secondary, tertiary and quaternary amine substituents of acrylic and methacrylic acids and the product of quaternization of dimethylaminoethyl methacrylate with dimethyl or diethyl sulphate.

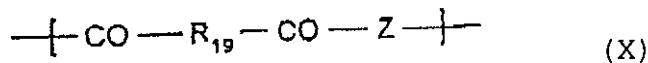
The N-substituted acrylamides or methacrylamides which are more particularly preferred according to the invention are groups in which the alkyl radicals contain from 2 to 6 carbon atoms and more particularly N-ethylacrylamide, N-tert-butylacrylamide, and the corresponding methacrylamides.

The acidic comonomers are chosen more particularly from acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid and fumaric acid and alkyl monoesters, having 1 to 4 carbon atoms, of maleic or fumaric acids or anhydrides.

The preferred basic comonomers are aminoethyl, butylaminoethyl, N,N'-dimethylaminoethyl and N-tert-butylaminoethyl methacrylates.

The copolymers whose CTFA (4th edition, 1991) name is octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl methacrylate copolymer such as the products sold under the name Amphomer or Lovocryl 47 by the company National Starch are particularly used.

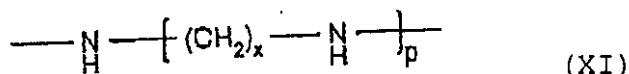
(3) Crosslinked and alkylated polyamino amides partially or totally derived from polyamino amides of general formula:



in which  $\text{R}_{19}$  represents a divalent radical derived from a saturated dicarboxylic acid, a mono- or dicarboxylic

aliphatic acid containing an ethylenic double bond, an ester of a lower alkanol having 1 to 6 carbon atoms with these acids or a radical derived from the addition of any one of the said acids to a bis(primary) or bis(secondary) amine, and Z denotes a bis(primary), mono- or bis(secondary) polyalkylene-polyamine radical and preferably represents:

a) in proportions of from 60 to 100 mol%, the radical



where  $x = 2$  and  $p = 2$  or  $3$ , or alternatively  $x = 3$  and  $p = 2$

this radical being derived from diethylenetriamine, from triethylenetetraamine or from dipropylenetriamine;

b) in proportions of from 0 to 40 mol%, the radical (XI) above in which  $x = 2$  and  $p = 1$  and which is derived from ethylenediamine, or the radical deriving from piperazine:



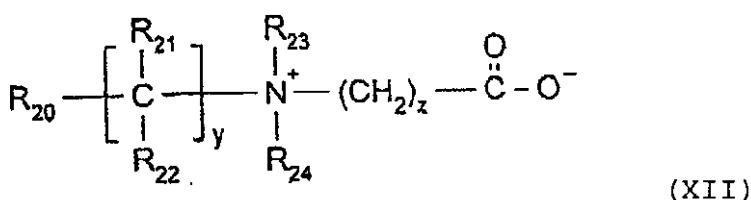
c) in proportions of from 0 to 20 mol%, the  $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$  radical derived from hexamethylene-diamine, these polyamino amines being crosslinked by addition of a difunctional crosslinking agent chosen from epihalohydrins, diepoxides, dianhydrides and bis-unsaturated derivatives, using from 0.025 to 0.35 mol of crosslinking agent per amine group of the polyamino amide and alkylated by the action of acrylic acid, chloroacetic acid or an alkane sultone, or salts thereof.

The saturated carboxylic acids are preferably chosen from acids having 6 to 10 carbon atoms, such as adipic acid, 2,2,4-trimethyladipic acid and 2,4,4-trimethyladipic acid, terephthalic acid and acids containing an ethylenic double bond such as, for

example, acrylic acid, methacrylic acid and itaconic acid.

The alkane sultones used in the alkylation are preferably propane sultone or butane sultone, and the salts of the alkylating agents are preferably sodium or potassium salts.

(4) Polymers containing zwitterionic units of formula:

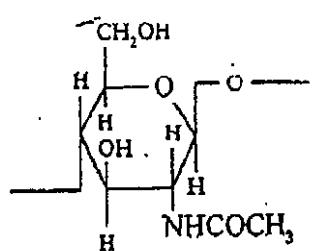


in which  $\text{R}_{20}$  denotes a polymerizable unsaturated group such as an acrylate, methacrylate, acrylamide or methacrylamide group,  $y$  and  $z$  represent an integer from 1 to 3,  $\text{R}_{21}$  and  $\text{R}_{22}$  represent a hydrogen atom, methyl, ethyl or propyl,  $\text{R}_{23}$  and  $\text{R}_{24}$  represent a hydrogen atom or an alkyl radical such that the sum of the carbon atoms in  $\text{R}_{23}$  and  $\text{R}_{24}$  does not exceed 10.

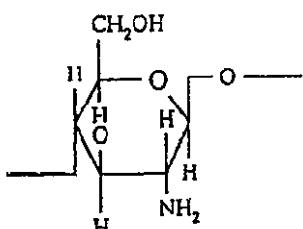
The polymers comprising such units can also contain units derived from non-zwitterionic monomers such as dimethyl or diethylaminoethyl acrylate or methacrylate or alkyl acrylates or methacrylates, acrylamides or methacrylamides or vinyl acetate.

By way of example, mention may be made of the copolymer of butyl methacrylate/dimethylcarboxymethylammonioethyl methacrylate such as the product sold under the name Diaformer Z301 by the company Sandoz.

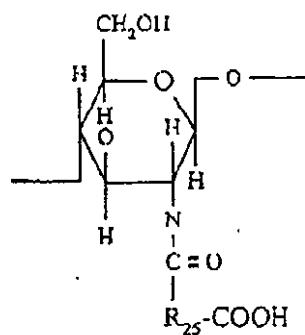
(5) Polymers derived from chitosan, described in particular in French patent 2137684 or US patent 3879376, comprising together in their chain monomer units corresponding to formulae (XIII), (XIV) and (XV) below:



(XIII)

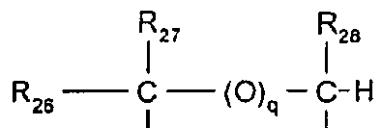


(XIV)



(XV)

the unit (XIII) being present in proportions of between 0 and 30%, the unit (XIV) in proportions of between 5 and 50% and the unit (XV) in proportions of between 30 and 90%, it being understood that, in this unit (XV), R<sub>25</sub> represents a radical of formula:



in which q denotes zero or 1;

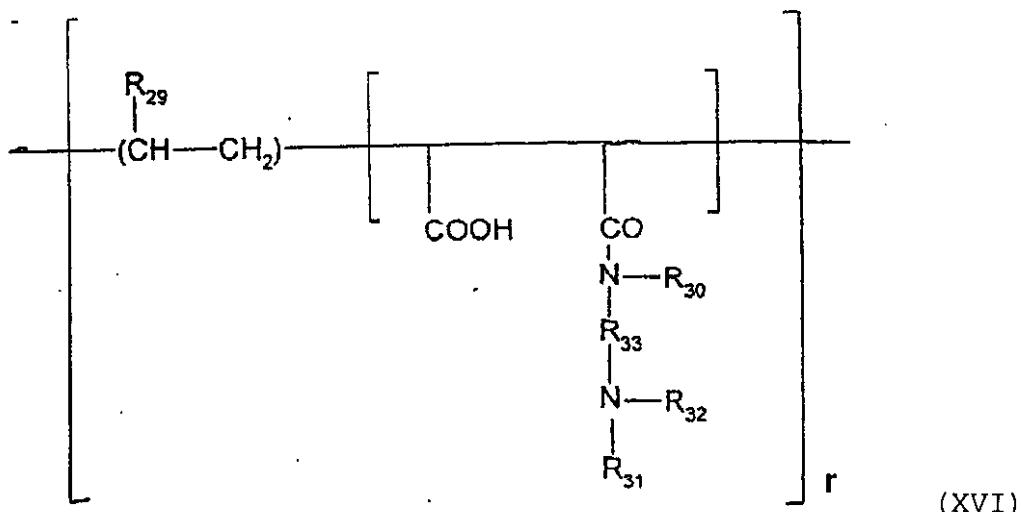
if q = 0, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> and R<sub>28</sub>, which may be identical or different, each represent a hydrogen atom, a methyl, hydroxyl, acetoxy or amino residue, a monoalkylamine residue or a dialkylamine residue which are optionally interrupted by one or more nitrogen atoms and/or optionally substituted with one or more amine, hydroxyl, carboxyl, alkylthio or sulphonic groups, an alkylthio residue in which the alkyl group bears an amino residue, at least one of the radicals R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> and R<sub>28</sub> being, in this case, a hydrogen atom;

or, if q = 1, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> and R<sub>28</sub> each represent a hydrogen atom, as well as the salts formed by these compounds with bases or acids.

More particularly preferred polymers of this type contain from 0% to 20% by weight of units (XIII), from 40% to 50% by weight of units (XIV) and from 40% to 50% by weight of units (XV) in which R<sub>25</sub> denotes the radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

(6) Polymers derived from the N-carboxyalkylation of chitosan, such as N-carboxymethylchitosan or N-carboxybutylchitosan sold under the name "Evalsan" by the company Jan Dekker.

(7) Polymers corresponding to the general formula (XVI) as described, for example, in French patent 1 400 366:



in which  $R_{29}$  represents a hydrogen atom, a  $CH_3O$ ,  $CH_3CH_2O$  or phenyl radical,  $R_{30}$  denotes hydrogen or a lower alkyl radical such as methyl or ethyl,  $R_{31}$  denotes hydrogen or a lower alkyl radical such as methyl or ethyl,  $R_{32}$  denotes a lower alkyl radical such as methyl or ethyl or a radical corresponding to the formula:  $\sim R_{33}-N(R_{31})_2$ ,  $R_{33}$  representing a  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  or  $-CH_2-CH(CH_3)-$  group,  $R_{31}$  having the meanings mentioned above, as well as the higher homologues of these radicals and containing up to 6 carbon atoms,  $r$  is such that the molecular weight is between 500 and 6 000 000 and preferably between 1000 and 1 000 000.

(8) Amphoteric polymers of the type  $-D-X-D-X-$  chosen from:

a) polymers obtained by the action of chloroacetic acid or sodium chloroacetate on compounds containing at least one unit of formula:

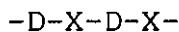


where  $D$  denotes a radical



and X denotes the symbol E or E', E or E', which may be identical or different, denotes a divalent radical which is an alkylene radical with a straight or branched chain containing up to 7 carbon atoms in the main chain, which is unsubstituted or substituted with hydroxyl groups and which can contain, in addition to the oxygen, nitrogen and sulphur atoms, 1 to 3 aromatic and/or heterocyclic rings; the oxygen, nitrogen and sulphur atoms being present in the form of ether, thioether, sulphoxide, sulphone, sulphonium, alkylamine or alkenylamine groups, hydroxyl, benzylamine, amine oxide, quaternary ammonium, amide, imide, alcohol, ester and/or urethane groups;

b) polymers of formula:



(XVIII)

where D denotes a radical



and X denotes the symbol E or E' and at least once E'; E having the meaning given above and E' being a divalent radical which is an alkylene radical with a straight or branched chain having up to 7 carbon atoms in the main chain, which is unsubstituted or substituted with one or more hydroxyl radicals and containing one or more nitrogen atoms, the nitrogen atom being substituted with an alkyl chain which is optionally interrupted by an oxygen atom and necessarily containing one or more carboxyl functions or one or more hydroxyl functions and betainized by reaction with chloroacetic acid or sodium chloroacetate.  
 (9) (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)alkyl vinyl ether/maleic anhydride copolymers partially modified by semiamidation with an N,N-

dialkylaminoalkylamine such as N,N-dimethylaminopropylamine or by semiesterification with an N,N-dialkanolamine. These copolymers can also contain other vinyl comonomers such as vinylcaprolactam.

The amphoteric polymers that are particularly preferred according to the invention are those of family (1).

According to the invention, the amphoteric substantive polymer(s) may represent from 0.01% to 10% by weight, preferably from 0.05% to 5% by weight and even more preferably from 0.1% to 3% by weight relative to the total weight of the composition.

The compositions of the invention preferably include one or more surfactants.

The surfactant or surfactants may be selected arbitrarily, alone or as mixtures, from anionic, amphoteric, non-ionic, zwitterionic and cationic surfactants.

The surfactants which are suitable for the implementation of the present invention are in particular the following:

(i) Anionic surfactant(s):

As examples of anionic surfactants which can be used, alone or as mixtures, in the context of the present invention, mention may be made in particular (non-limiting list) of salts (in particular alkali metal salts, especially sodium salts, ammonium salts, amine salts, amino alcohol salts or magnesium salts) of the following compounds: alkyl sulphates, alkyl ether sulphates, alkylamido ether sulphates, alkylaryl polyether sulphates, monoglyceride sulphates; alkylsulphonates, alkyl phosphates, alkylamide-sulphonates, alkylarylsulphonates,  $\alpha$ -olefinsulphonates, paraffinsulphonates; (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)alkyl sulphosuccinates, (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)alkyl ether sulphosuccinates, (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)alkylamide sulphosuccinates; (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)alkyl sulphoacetates; (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)acyl sarcosinates and (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)acyl glutamates. It is also possible to use the carboxylic esters of (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)alkyl polyglycosides, such as alkylglucoside

citrates, alkylpolyglycoside tartrates and alkylpolyglycoside sulphosuccinates, alkylsulphosuccinamates; acyl isethionates and N-acyltaurates, the alkyl or acyl radical of all of these various compounds preferably containing from 12 to 20 carbon atoms, and the aryl radical preferably denoting a phenyl or benzyl group. Among the anionic surfactants which can also be used, mention may also be made of fatty acid salts such as the salts of oleic, ricinoleic, palmitic and stearic acids, coconut oil acid or hydrogenated coconut oil acid; acyl lactylates in which the acyl radical contains 8 to 20 carbon atoms. Alkyl-D-galactosideuronic acids and their salts, polyoxyalkylenated ( $C_6-C_{24}$ )alkyl ether carboxylic acids, polyoxyalkylenated ( $C_6-C_{24}$ )alkyl aryl ether carboxylic acids, polyoxyalkylenated ( $C_6-C_{24}$ )alkylamido ether carboxylic acids and their salts, in particular those containing from 2 to 50 alkylene oxide, in particular ethylene oxide, groups, and mixtures thereof can also be used.

(ii) Non-ionic surfactant(s):

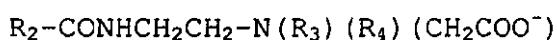
The non-ionic surfactants are also compounds that are well known per se (see in particular in this respect "Handbook of Surfactants" by M.R. Porter, published by Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp. 116-178) and, in the context of the present invention, their nature is not a critical feature. Thus, they can be selected in particular from (non-limiting list) polyethoxylated or polypropoxylated alkylphenols, alpha-diols or alcohols having a fatty chain containing, for example, 8 to 18 carbon atoms, it being possible for the number of ethylene oxide or propylene oxide groups to range in particular from 2 to 50. Mention may also be made of copolymers of ethylene oxide and of propylene oxide, condensates of ethylene oxide and of propylene oxide with fatty alcohols; polyethoxylated fatty amides preferably having from 2 to 30 mol of ethylene oxide, polyglycerolated fatty amides containing on average 1 to 5, and in particular 1.5 to

4, glycerol groups; alkyl polyglycosides, N-alkylglucamine derivatives, amine oxides such as (C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>) alkylamine oxides or N-acylaminopropylmorpholine oxides. It will be noted that alkyl polyglycosides constitute non-ionic surfactants entering particularly well into the context of the present invention.

(iii) Amphoteric or zwitterionic surfactant(s):

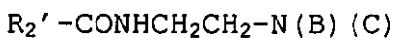
The amphoteric or zwitterionic surfactants, whose nature is not a critical feature in the context of the present invention, can be, in particular (non-limiting list), aliphatic secondary or tertiary amine derivatives in which the aliphatic radical is a linear or branched chain containing 8 to 18 carbon atoms and containing at least one water-solubilizing anionic group (for example carboxylate, sulphonate, sulphate, phosphate or phosphonate); mention may also be made of (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) alkylbetaines, sulphobetaines, (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) alkyl-amido(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) alkylbetaines or (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) alkylamido-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) alkylsulphobetaines.

Among the amine derivatives, mention may be made of the products sold under the name Miranol, as described in US patents 2 528 378 and 2 781 354 and classified in the CTFA dictionary, 3rd edition, 1982, under the names Amphocarboxyglycinates and Amphocarboxypropionates, of respective structures:



in which: R<sub>2</sub> denotes a linear or branched (C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>) alkyl radical of, for example, an acid R<sub>2</sub>-COOH present in hydrolysed coconut oil, a heptyl, nonyl or undecyl radical, R<sub>3</sub> denotes a beta-hydroxyethyl group and R<sub>4</sub> denotes a carboxymethyl group;

and



in which:

B represents -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX', C represents -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y', with z = 1 or 2,

X' denotes the -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH group or a hydrogen atom,

Y' denotes -COOH or the -CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H radical,

$R_2'$  denotes a linear or branched, saturated or unsaturated, ( $C_5-C_{20}$ ) alkyl radical of an acid  $R_9-COOH$  present, for example, in coconut oil or in hydrolysed linseed oil, an alkyl radical, in particular a  $C_7$ ,  $C_9$ ,  $C_{11}$  or  $C_{13}$  alkyl radical, a  $C_{17}$  alkyl radical and its iso form, an unsaturated  $C_{17}$  radical.

These compounds are classified in the CTFA dictionary, 5th edition, 1993, under the names Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid and Cocoamphodipropionic acid.

By way of example, mention may be made of the cocoamphodiacetate sold under the trade name Miranol® C2M concentrate by the company Rhodia Chimie.

(iv) Cationic surfactants:

Among the cationic surfactants, mention may be made in particular (non-limiting list) of: primary, secondary or tertiary fatty amine salts, optionally polyoxyalkylenated; quaternary ammonium salts such as tetraalkylammonium, alkylamidoalkyltrialkylammonium, trialkylbenzylammonium, trialkylhydroxyalkylammonium or alkylpyridinium chlorides or bromides; imidazoline derivatives; or amine oxides of cationic nature.

The amounts of surfactants present in the composition according to the invention may range from 0.01% to 40% and preferably from 0.5% to 30% of the total weight of the composition.

The compositions according to the invention may further comprise non-associative rheology modifiers such as cellulosic thickeners (hydroxyethylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxymethylcellulose, etc.), guar gum and its derivatives (hydroxypropylguar, etc.), gums of microbial origin (xanthan gum, scleroglucan gum, etc.), and synthetic thickeners such as crosslinked

homopolymers of acrylic acid or of acrylamidopropanesulphonic acid.

These supplementary thickeners may represent from 0.01% to 10% by weight relative to the total weight of the composition.

The medium of the composition, which is suitable for dyeing, is preferably an aqueous medium consisting of water and may advantageously comprise cosmetically acceptable organic solvents including, more particularly, alcohols such as ethyl alcohol, isopropyl alcohol, benzyl alcohol and phenylethyl alcohol, or polyols or polyol ethers such as, for example, ethylene glycol monomethyl, monoethyl and monobutyl ether, propylene glycol or its ethers such as, for example, propylene glycol monomethyl ether, butylene glycol, dipropylene glycol, and also diethylene glycol alkyl ethers such as, for example, diethylene glycol monoethyl ether or monobutyl ether.

The solvents may then be present in concentrations of between about 0.5% and 20% and preferably between about 2% and 10% by weight, relative to the total weight of the composition.

The composition (A) may also contain an effective amount of other agents, known previously elsewhere in oxidation dyeing, such as various common adjuvants, for instance sequestrants such as EDTA and etidronic acid, UV screening agents, waxes, volatile or non-volatile, cyclic or linear or branched silicones, which are optionally organically modified (in particular with amine groups), preservatives, ceramides, pseudoceramides, vegetable, mineral or synthetic oils, and vitamins or provitamins, for instance panthenol.

The said composition may also contain reducing agents or antioxidants. These agents may be chosen in particular from sodium sulphite, thioglycolic acid, thiolactic acid, sodium bisulphite, dehydroascorbic acid, hydroquinone, 2-methylhydroquinone, tert-butylhydroquinone and homogentisic acid, and, in this case, they are generally present in amounts

ranging from approximately 0.05% to 1.5% by weight relative to the total weight of the composition.

Needless to say, a person skilled in the art will take care to select the optional additional compound(s) mentioned above such that the advantageous properties intrinsically associated with the dye composition according to the invention are not, or are not substantially, adversely affected by the envisaged addition(s).

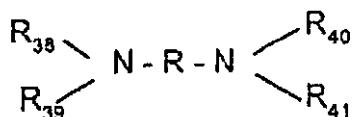
In the ready-to-use composition or in the composition (B), the oxidizing agent is preferably chosen from urea peroxide, alkali metal bromates or ferricyanides, and persalts such as perborates and persulphates. It is particularly preferred to use hydrogen peroxide. This oxidizing agent advantageously consists of an aqueous hydrogen peroxide solution whose titre may range, more particularly, from approximately 1 to 40 volumes and even more preferably from 5 to 40 volumes.

Oxidizing agents that may also be used are one or more redox enzymes such as laccases, peroxidases and 2-electron oxidoreductases (such as uricase), where appropriate in the presence of their respective donor or co-factor.

The pH of the ready-to-use composition applied to the keratin fibres [composition resulting from mixing together the dye composition (A) and the oxidizing composition (B)] is generally between 4 and 11. It is preferably between 6 and 10 and may be adjusted to the desired value using acidifying or basifying agents that are well known in the prior art in the dyeing of keratin fibres.

Among the basifying agents which may be mentioned, for example, are aqueous ammonia, alkali metal carbonates, alkanolamines such as monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine and derivatives thereof, oxyethylenated and/or oxypropylenated hydroxyalkylamines and ethylenediamines,

sodium hydroxide, potassium hydroxide and the compounds of the following formula (XIX):



(XIX)

in which R is a propylene residue optionally substituted by a hydroxyl group or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radical; R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub> and R<sub>41</sub>, which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radical or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydroxyalkyl radical.

The acidifying agents are conventionally, for example, mineral or organic acids, for instance hydrochloric acid, orthophosphoric acid, carboxylic acids, for instance tartaric acid, citric acid or lactic acid, or sulphonic acids.

The dyeing process according to the invention preferably consists in applying the ready-to-use composition, prepared extemporaneously at the time of use from the compositions (A) and (B) described above, to wet or damp keratin fibres, and in leaving the composition to act for a waiting time preferably ranging from 1 to 60 minutes, and more preferably from 10 to 45 minutes, in rinsing the fibres and then in optionally washing them with shampoo, then rinsing them again and drying them.

One variant of this process consists in applying an above-described composition and a composition comprising an oxidizing agent sequentially with a time delay or simultaneously to wet or damp keratin fibres, with an optional intermediate rinse, and in leaving the said compositions to act for an exposure time ranging from 1 to 60 minutes and then in rinsing the fibres, and then optionally in washing them with shampoo, then rinsing them again and drying them.

The example which follows is intended to illustrate the invention.

The following composition was prepared (amounts given in percentages by weight):

Oxyethylenated (2EO) stearyl alcohol	4
Oxyethylenated (21EO) stearyl alcohol	3
Cetylstearyl alcohol	1
Myristyl/cetyl/stearyl myristate/palmitate/-stearate mixture (product sold under the name SPERMWAX VEGETAL by the company ROBECO)	1
Sodium cetearyl sulphate	1.5
Fatty-chain cationic polyurethane obtained by condensing 1,3-bis(isocyanatomethylcyclohexane), N,N-dimethylethanolamine quaternized with bromododecane, N,N-dimethylethanolamine and polyoxyethylene of molecular weight 10 000	1.5
Alkoyl C12 glycerol ether (1.5 mol)	2
Merquat 100 in 40% strength aqueous solution	4
Titanium oxide	0.15
Sodium metabisulphite	0.71
EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)	0.2
Tert-butylhydroquinone	0.3
1,4-diaminobenzene	0.2
Para-aminophenol	1.2
1,3-dihydroxybenzene	0.1
1-hydroxy-3-aminobenzene	0.2
1-methyl-2-hydroxy-4-β-hydroxyethylaminobenzene	0.8
Monoethanolamine	1
Aqueous ammonia containing 20% NH <sub>3</sub>	11
Perfume	q.s.
Demineralized water	100

This composition is mixed at the time of use with an oxidizing composition in the form of an emulsion containing as oxidizing agent 7.5% of hydrogen peroxide, in a proportion of 1 part by weight of dye composition per 1.5 parts by weight of oxidizing composition. The resulting mixture is applied to locks of natural hair containing 90% white hairs and is left

to act for 30 minutes. After rinsing, washing with shampoo and drying, hair is obtained which is dyed in a sustained coppery red light chestnut shade.

## CLAIMS

1. Composition for the oxidation dyeing of keratin fibres, in particular of human keratin fibres, such as the hair, characterized in that it comprises, in a medium that is suitable for dyeing,

- a) at least one oxidation dye,
- b) at least one fatty alcohol,
- c) at least one associative polymer, and
- d) at least one fatty acid ester and/or at least one metal oxide.

2. Composition according to Claim 1, characterized in that the fatty acid ester is chosen from the monoesters, diesters and triesters obtained from the reaction of linear or branched, saturated or unsaturated monoacids or diacids containing 8 to 30 carbon atoms with saturated or unsaturated, linear, branched or cyclic monoalcohols or polyols containing 2 to 100 carbon atoms and from 1 to 30 hydroxyl groups.

3. Composition according to Claim 2, characterized in that the acid is chosen from stearic acid, palmitic acid, lauric acid, oleic acid and myristic acid.

4. Composition according to Claim 2, characterized in that the monoalcohols or polyols are chosen from ethanol, isopropanol, isoctanol, dodecanol, stearyl alcohol, ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, polyethylene glycols, polypropylene glycols, glucose, methyl glucose, sorbitol, sorbitol anhydride and pentaerythritol.

5. Composition according to Claim 2, characterized in that the monoalcohol or polyol is oxyalkylenated.

6. Composition according to Claim 2, characterized in that the monoalcohol or polyol is oxyethylenated.

7. Composition according to Claim 1 or 2, characterized in that the ester is chosen from isopropyl myristate, stearyl stearate, ethylene glycol monostearate or distearate, polyethylene glycol

monostearates or distearates, sorbitan monopalmitate, glyceryl isostearate, propylene glycol dipelargonate, 2-ethylhexyl palmitate, sorbitan tristearate, di(2-ethylhexyl) sebacate and glyceryl trihydroxystearate.

8. Composition according to Claim 1, characterized in that the metal oxide is chosen from the oxides of aluminium, of zinc, of magnesium and of titanium.

9. Composition according to Claim 8, characterized in that the metal oxide is chosen from titanium oxides and mica-titanium oxide hybrid compounds.

10. Composition according to Claim 9, characterized in that the titanium oxide is coated.

11. Composition according to Claim 9, characterized in that the titanium oxide is uncoated.

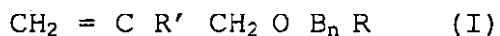
12. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the fatty acid ester and/or the metal oxide is present in the composition in proportions by weight of between 0.2% and 10% and preferably between 0.5% and 5% of the total weight of the composition.

13. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the associative polymer is chosen from non-ionic, anionic, cationic and amphoteric associative polymers.

14. Composition according to Claim 13, characterized in that the associative polymer is a fatty-chain anionic associative polymer comprising at least one hydrophilic unit and at least one fatty-chain allyl ether unit.

15. Composition according to Claim 14, characterized in that the hydrophilic unit is an ethylenic unsaturated anionic monomer and preferably a vinylcarboxylic acid.

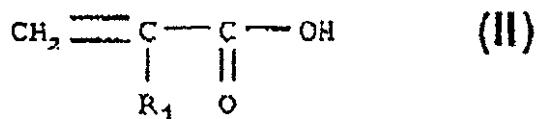
16. Composition according to Claim 14, characterized in that the fatty-chain allyl ether unit is a monomer of formula (I) below:



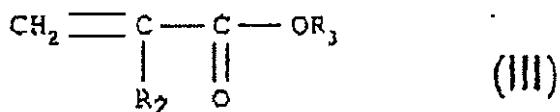
in which R' denotes H or CH<sub>3</sub>, B denotes an ethyleneoxy radical, n is zero or denotes an integer ranging from 1 to 100, R denotes a hydrocarbon-based radical chosen from alkyl, arylalkyl, aryl, alkylaryl and cycloalkyl radicals, containing from 8 to 30 carbon atoms, preferably 10 to 24 carbon atoms and even more particularly from 12 to 18 carbon atoms.

17. Composition according to Claim 14, characterized in that the fatty-chain anionic associative polymer comprises at least one hydrophilic unit of unsaturated olefinic carboxylic acid type and at least one hydrophobic unit of unsaturated carboxylic acid (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>)alkyl ester type.

18. Composition according to Claim 17, characterized in that the hydrophilic unit of unsaturated olefinic carboxylic acid type corresponds to the monomer of formula (II) below:



in which R<sub>1</sub> denotes H or CH<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, and in which the hydrophobic unit of unsaturated carboxylic acid (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>)alkyl ester type corresponds to the monomer of formula (III) below:



in which R<sub>2</sub> denotes H or CH<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>3</sub> denoting a C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> and preferably C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> alkyl radical.

19. Composition according to Claim 14, characterized in that the fatty-chain associative polymer is a maleic anhydride/C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub> α-olefin/alkyl maleate terpolymer.

20. Composition according to Claim 14, characterized in that the fatty-chain associative polymer is an acrylic terpolymer comprising:

- (a) about 20% to 70% by weight of a carboxylic acid containing  $\alpha,\beta$ -monoethylenic unsaturation,
- (b) about 20% to 80% by weight of a non-surfactant monomer containing  $\alpha,\beta$ -monoethylenic unsaturation and being other than (a),
- (c) about 0.5% to 60% by weight of a non-ionic monourethane which is the product of reaction of a monohydric surfactant with a monoisocyanate containing monoethylenic unsaturation.

21. Composition according to Claim 14, characterized in that the fatty-chain associative polymer is chosen from copolymers comprising among their monomers a carboxylic acid containing  $\alpha,\beta$ -monoethylenic unsaturation and an ester of carboxylic acid containing  $\alpha,\beta$ -monoethylenic unsaturation and of an oxyalkylenated fatty alcohol.

22. Composition according to Claim 14, characterized in that the non-ionic fatty-chain associative polymer is chosen from the group consisting of:

- (1) celluloses modified with groups comprising at least one fatty chain;
- (2) hydroxypropylguars modified with groups comprising at least one fatty chain;
- (3) polyurethane polyethers comprising in their chain both hydrophilic blocks of polyoxyethylenated kind and hydrophobic blocks which are aliphatic sequences alone and/or cycloaliphatic and/or aromatic sequences;
- (4) copolymers of vinylpyrrolidone and of fatty-chain hydrophobic monomers;
- (5) copolymers of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl methacrylates or acrylates and of amphiphilic monomers comprising at least one fatty chain;
- (6) copolymers of hydrophilic methacrylates or acrylates and of hydrophobic monomers comprising at least one fatty chain;

(7) polymers with an aminoplast ether skeleton containing at least one fatty chain.

23. Composition according to Claim 22, characterized in that the polyurethane polyethers comprise at least two hydrocarbon-based lipophilic chains having from 8 to 30 carbon atoms, separated by a hydrophilic block, the hydrocarbon-based chains being pendent chains or chains at the end of the hydrophilic block.

24. Composition according to Claim 22, characterized in that the polyurethane polyethers are multiblock, and preferably in triblock form.

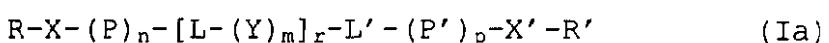
25. Composition according to Claim 13, characterized in that the associative polymer is a cationic polymer comprising at least one fatty chain and chosen from:

- (i) quaternized celluloses modified with groups comprising at least one fatty chain,
- (ii) quaternized hydroxyethylcelluloses modified with groups comprising at least one fatty chain,
- (iii) cationic polyurethanes,
- (iv) cationic polyvinylactams,
- (v) acrylic terpolymer consisting of acrylates, amino (meth)acrylates and  $C_{10}-C_{30}$  alkyl itaconate, polyoxyethylenated with 20 mol of ethylene oxide.

26. Composition according to Claim 25, characterized in that the alkyl groups of the quaternized celluloses or hydroxyethylcelluloses contain from 8 to 30 carbon atoms.

27. Composition according to Claim 25 or 26, characterized in that the cationic amphiphilic polymer is a quaternized hydroxyethylcellulose modified with a  $C_{12}$  or  $C_{18}$  alkyl group.

28. Composition according to Claim 25, characterized in that the cationic amphiphilic polyurethane is a polymer of formula (Ia) below:



in which:

R and R', which may be identical or different, represent a hydrophobic group or a hydrogen atom;

X and X', which may be identical or different, represent a group comprising an amine function optionally bearing a hydrophobic group, or alternatively the group L";

L, L' and L", which may be identical or different, represent a group derived from a diisocyanate;

P and P', which may be identical or different, represent a group comprising an amine function optionally bearing a hydrophobic group;

Y represents a hydrophilic group;

r is an integer between 1 and 100, preferably between 1 and 50 and in particular between 1 and 25,

n, m and p each amount, independently of each other, to between 0 and 1000;

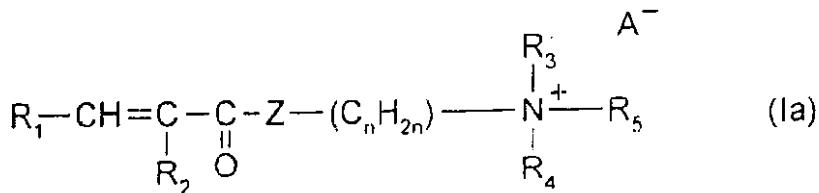
the molecule containing at least one protonated or quaternized amine function and at least one hydrophobic group.

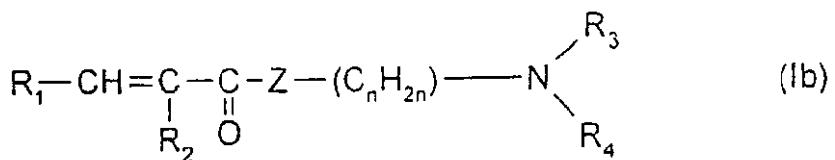
29. Composition according to Claim 13, characterized in that the amphoteric polymer comprises at least one fatty chain having 8 to 30 carbon atoms and at least one non-cyclic cationic unit.

30. Composition according to Claim 29, characterized in that the amphoteric polymer contains from 1 to 20 mol% of monomer comprising a fatty chain, relative to the total number of moles of monomers.

31. Composition according to Claim 29 or 30, characterized in that the amphoteric polymers comprise:

1) at least one monomer of formula (Ia) or (Ib):





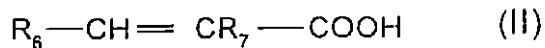
in which  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$ , which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a methyl radical,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  and  $\text{R}_5$ , which may be identical or different, represent a linear or branched alkyl radical containing from 1 to 30 carbon atoms,

$\text{Z}$  represents an  $\text{NH}$  group or an oxygen atom,

$n$  is an integer from 2 to 5,

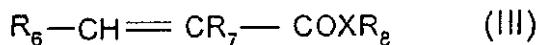
$\text{A}^-$  is an anion derived from an organic or mineral acid;

2) at least one monomer of formula (II)



in which  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$ , which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a methyl radical; and

3) at least one monomer of formula (III):



in which  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$ , which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a methyl radical,  $\text{X}$  denotes an oxygen or nitrogen atom and  $\text{R}_8$  denotes a linear or branched alkyl radical containing from 1 to 30 carbon atoms;

at least one of the monomers of formula (Ia), (Ib) or (III) comprising at least one fatty chain.

32. Composition according to Claim 31, characterized in that the monomers of formulae (Ia) and (Ib) are chosen from the group consisting of dimethylaminoethyl methacrylate, dimethylaminoethyl acrylate, diethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl acrylate, dimethylaminopropyl methacrylate, dimethylaminopropyl acrylate, dimethylaminopropyl-

methacrylamide, dimethylaminopropylacrylamide, which are optionally quaternized.

33. Composition according to Claim 31 or 32, characterized in that the monomer of formula (Ia) is chosen from acrylamidopropyltrimethylammonium chloride and methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride.

34. Composition according to Claim 31, characterized in that the monomer of formula (II) is chosen from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid and 2-methylcrotonic acid.

35. Composition according to Claim 31, characterized in that the monomer of formula (III) is chosen from the group consisting of C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> and preferably C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> alkyl acrylates or methacrylates.

36. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the associative polymer or polymers are present in the composition in amounts by weight of between 0.05% and 10% and more preferably between 0.1% and 5% of the total weight of the composition.

37. Composition according to any one of Claims 1 to 13, characterized in that the associative polymer is a fatty-chain polymer of cationic type.

38. Composition according to Claim 37, characterized in that the polymer is chosen from cationic polyurethanes.

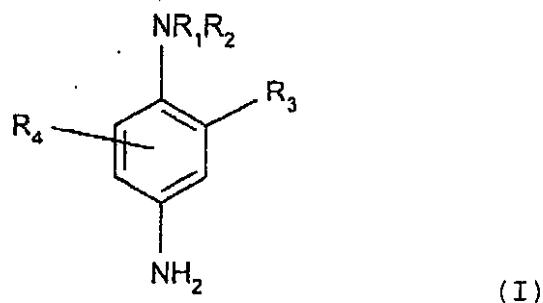
39. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the ratio by weight of the fatty acid ester and/or the metal oxide to the associative polymer is between 0.1 and 10, more preferably between 0.5 and 5.

40. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the oxidation dye is chosen from oxidation bases and/or couplers.

41. Composition according to Claim 40, characterized in that it comprises at least one oxidation base.

42. Composition according to Claim 40 or 41, characterized in that the oxidation bases are chosen from ortho- and para-phenylenediamines, double bases, ortho- and para-aminophenols, and heterocyclic bases, and also the addition salts of these compounds with an acid.

43. Composition according to Claim 42, characterized in that the para-phenylenediamines are chosen from the compounds of structure (I) below:



in which:

- R<sub>1</sub> represents a hydrogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radical, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> monohydroxyalkyl radical, a C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> polyhydroxy-alkyl radical, a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl radical or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radical substituted with a nitrogenous, phenyl or 4'-aminophenyl group;

- R<sub>2</sub> represents a hydrogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radical, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> monohydroxyalkyl radical, a C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> polyhydroxy-alkyl radical, a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl radical or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radical substituted with a nitrogenous group;

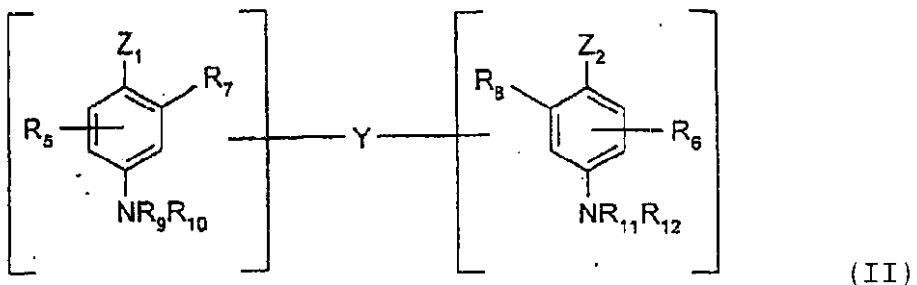
R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> may also form, with the nitrogen atom that bears them, a 5- or 6-membered nitrogen heterocycle optionally substituted with one or more alkyl, hydroxyl or ureido groups;

- R<sub>3</sub> represents a hydrogen atom, a halogen atom such as a chlorine atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radical, a sulpho radical, a carboxyl radical, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> monohydroxyalkyl radical, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydroxyalkoxy radical, an acetylamino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy radical, a mesylamino(C<sub>1</sub>-

$C_4$ )alkoxy radical or a carbamoylamino( $C_1-C_4$ )alkoxy radical,

- $R_4$  represents a hydrogen or halogen atom or a  $C_1-C_4$  alkyl radical.

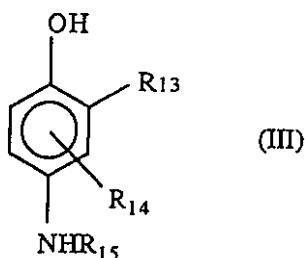
44. Composition according to Claim 42, characterized in that the double bases are chosen from the compounds of structure (II) below:



in which:

- $Z_1$  and  $Z_2$ , which may be identical or different, represent a hydroxyl or  $-NH_2$  radical which may be substituted with a  $C_1-C_4$  alkyl radical or with a linker arm Y;
  - the linker arm Y represents a linear or branched alkylene chain containing from 1 to 14 carbon atoms, which may be interrupted by or terminated with one or more nitrogenous groups and/or one or more heteroatoms such as oxygen, sulphur or nitrogen atoms, and optionally substituted with one or more hydroxyl or  $C_1-C_6$  alkoxy radicals;
  - $R_5$  and  $R_6$  represent a hydrogen or halogen atom, a  $C_1-C_4$  alkyl radical, a  $C_1-C_4$  monohydroxyalkyl radical, a  $C_2-C_4$  polyhydroxyalkyl radical, a  $C_1-C_4$  aminoalkyl radical or a linker arm Y;
  - $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  and  $R_{12}$ , which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a linker arm Y or a  $C_1-C_4$  alkyl radical;
- it being understood that the compounds of formula (II) contain only one linker arm Y per molecule.

45. Composition according to Claim 42, characterized in that the para-aminophenols are chosen from the compounds of structure (III) below:



in which:

R<sub>13</sub> represents a hydrogen atom, a halogen atom such as fluorine, or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> monohydroxyalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> aminoalkyl or hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl radical,

R<sub>14</sub> represents a hydrogen atom, a halogen atom such as fluorine, or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> monohydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> polyhydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> aminoalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> cyanoalkyl or (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl radical.

R<sub>15</sub> represents a hydrogen atom or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl radical.

46. Composition according to Claim 42, characterized in that the heterocyclic bases are chosen from pyridine derivatives, pyrimidine derivatives, and pyrazole derivatives.

47. Composition according to any one of Claims 40 to 46, characterized in that the oxidation bases represent from 0.0005% to 12% and preferably from 0.005% to 8% by weight relative to the total weight of the composition.

48. Composition according to Claim 40, characterized in that the couplers are chosen from meta-phenylenediamines, meta-aminophenols, meta-diphenols and heterocyclic couplers, and the addition salts of these compounds with an acid.

49. Composition according to Claim 40 or 48, characterized in that the couplers represent from 0.0001% to 10% and preferably from 0.005% to 5% by weight relative to the total weight of the composition.

50. Composition according to any one of Claims 40 to 49, characterized in that the addition

salts with an acid of the oxidation dyes are chosen from hydrochlorides, hydrobromides, sulphates, tartrates, lactates and acetates.

51. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it also comprises direct dyes.

52. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the fatty alcohol is oxyalkylenated or glycerolated.

53. Composition according to Claim 52, characterized in that the oxyalkylenated fatty alcohol or alcohols are linear or branched, saturated or unsaturated and contain 10 to 20 carbon atoms and from 2 to 40 ethylene oxide groups.

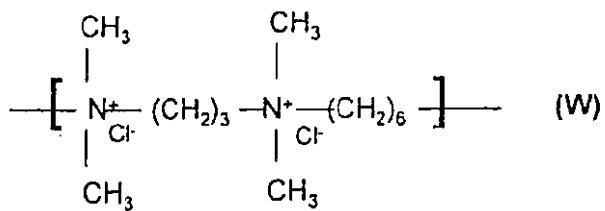
54. Composition according to any one of Claims 1 to 52, characterized in that the glycerolated fatty alcohol or alcohols are linear or branched, saturated or unsaturated and contain 8 to 40 carbon atoms and from 1 to 30 glycerol groups.

55. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the fatty alcohol or alcohols represent from 0.05% to 30% and preferably from 0.5% to 20% by weight relative to the total weight of the composition.

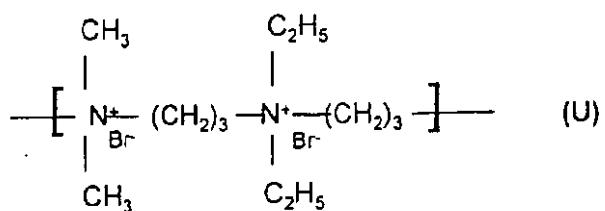
56. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the composition further comprises at least one amphoteric or cationic substantive polymer different from those defined in any one of Claims 13 to 38.

57. Composition according to Claim 56, characterized in that the substantive polymer is the homopolymer of dimethyldiallylammmonium chloride.

58. Composition according to Claim 56, characterized in that the substantive polymer is a polymer of quaternary polyammonium comprising repeating units corresponding to formula (W) below:



59. Composition according to Claim 56, characterized in that the substantive polymer is a polymer of quaternary polyammonium comprising repeating units corresponding to formula (U) below:



60. Composition according to any one of Claims 56 to 59, characterized in that the cationic or amphoteric substantive polymer or polymers represent from 0.01% to 10%, preferably from 0.05% to 5% and even more preferably from 0.1% to 3% of the total weight of the composition.

61. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises at least one surfactant chosen from anionic, amphoteric, non-ionic, zwitterionic and cationic surfactants.

62. Composition according to Claim 61, characterized in that the surfactant is non-ionic.

63. Composition according to Claim 61 or 62, characterized in that the surfactants represent from 0.01% to 40% and preferably from 0.5% to 30% by weight relative to the total weight of the composition.

64. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises at least one supplementary thickener.

65. Composition according to Claim 64, characterized in that the supplementary thickening agent is a cellulosic thickener, a guar gum derivative, a gum of microbial origin or a synthetic thickener.

66. Composition according to Claim 64 or 65, characterized in that the supplementary thickener or thickeners represent from 0.01% to 10% by weight relative to the total weight of the composition.

67. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it also comprises at least one reducing agent, in amounts ranging from 0.05% to 1.5% by weight relative to the total weight of the composition.

68. Ready-to-use composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it also comprises an oxidizing agent.

69. Composition according to Claim 68, characterized in that the oxidizing agent is chosen from hydrogen peroxide, urea peroxide, alkali metal bromates or ferricyanides, persalts, and redox enzymes together where appropriate with the respective donor or co-factor thereof.

70. Composition according to Claim 68, characterized in that the oxidizing agent is hydrogen peroxide.

71. Composition according to Claim 70, characterized in that the oxidizing agent is an aqueous hydrogen peroxide solution whose titre ranges from 1 to 40 volumes.

72. Composition according to Claim 71, characterized in that it has a pH ranging from 4 to 11.

**ABSTRACT**

The invention relates to a composition for the oxidation dyeing of keratin fibres, in particular of human keratin fibres, such as the hair, characterized in that it comprises, in a medium that is suitable for dyeing,

- a) at least one oxidation dye,
- b) at least one fatty alcohol,
- c) at least one associative polymer, and
- d) at least one fatty acid ester and/or at least one metal oxide.