



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 272 819**

51 Int. Cl.:

A61K 8/41 (2006.01)

A61K 8/45 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02805417 .9**

86 Fecha de presentación : **20.12.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1458338**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **Composición para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que contiene una amida de ácido graso de colza oxietilenada.**

30 Prioridad: **21.12.2001 FR 01 16745**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

72 Inventor/es: **Desenne, Patricia;**
Bebot, Cécile y
Laurent, Florence

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 272 819 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que contiene una amida de ácido graso de colza oxietilenada.

La presente invención se relaciona con una composición para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas y más particularmente el cabello, que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación y además al menos una amida de ácido graso de colza oxietilenada.

La invención se relaciona igualmente con los procedimientos y dispositivos de tinción que utilizan dicha composición.

Es conocida la tinción de las fibras queratínicas, y en particular del cabello humano, con composiciones de tinción que contienen precursores de colorantes de oxidación, generalmente llamados “bases de oxidación”, en particular orto- o para-phenylenediamines, orto- o para-aminophenols y bases heterocyclicas.

Los precursores de colorantes de oxidación son compuestos inicialmente poco o nada coloreados que desarrollan su poder tintóreo en el seno del cabello en presencia de agentes oxidantes, dando lugar a la formación de compuestos coloreados. La formación de estos compuestos coloreados da lugar a una condensación oxidativa de las “bases de oxidación” sobre sí mismas o a una condensación oxidativa de las “bases de oxidación” sobre compuestos modificadores de la coloración o “copulantes”, que están generalmente presentes en las composiciones tintóreas utilizadas en tinción de oxidación y están más particularmente representados por meta-phenylenediamines, meta-aminophenols y meta-diphenols y ciertos compuestos heterocyclicos.

La variedad de las moléculas puestas en juego, que están constituidas, por una parte, por las bases de “oxidación” y, por otra, por los “copulantes”, permite la obtención de una gama muy rica en colores.

Estas bases de oxidación y estos copulantes están formulados en vehículos o soportes que permiten su aplicación sobre las fibras queratínicas tras mezcla con un agente oxidante.

Estos vehículos son generalmente acuosos y, para que la composición de tinción no fluya sobre la cara durante el tiempo de reposo, contienen generalmente un agente espesante.

Así, para obtener composiciones de tinción de oxidación fáciles de aplicar sobre la cabellera sin que fluyan fuera de las zonas que se propone teñir, se utilizaron en el pasado amidas de ácidos grasos, y especialmente de copra, tales como la dietanolamida de ácidos de copra o la monoisopropanolamida de ácidos de copra, o la monoetanolamida de ácido alquil éter carboxílico oxietilenada por 2 moles de óxido de etileno.

EP-166.100 describe composiciones de tinción de oxidación que contienen la dietanolamida de ácido de coco.

Estas amidas de ácidos grasos conducen a composiciones de tinción de oxidación con muy buenas cualidades reológicas, pero que pueden, no obstante, mejorar aún.

EP-386.826 divulga la utilidad de la amida de ácido graso de colza oxietilenada para composiciones que contienen tensioactivos.

Es así que, después de importantes investigaciones realizadas sobre la cuestión, se ha descubierto inesperadamente y de forma totalmente sorprendente que es posible obtener composiciones de tinción de oxidación cuyas condiciones de aplicación mejoran con respecto a las composiciones de la técnica anterior utilizando una amida de ácido graso de colza oxietilenada en un cierto contenido.

Las composiciones de tinción de oxidación que contienen una amida de ácido graso de colza oxietilenada presentan, pues, un comportamiento reológico mucho más satisfactorio que las de la técnica anterior con otras amidas de ácidos grasos (aumento de la viscosidad y/o de la estabilidad), especialmente tras mezcla con la composición oxidante.

Permiten además obtener tonalidades potentes y cromáticas con buenas tenacidades.

La presente invención tiene así por objeto una composición para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas y más particularmente del cabello, que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación y que contienen además más de un 5% en peso de la composición de al menos una amida de ácido graso de colza oxietilenada.

Otro objeto de la invención se relaciona con una composición lista para su empleo para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos una composición tal como se ha descrito antes y al menos un agente oxidante.

Por composición lista para su empleo, se entiende en el sentido de la presente invención la composición destinada a ser aplicada inmediatamente sobre las fibras queratínicas, es decir, que puede ser almacenada tal cual antes de su utilización o resultar de la mezcla extemporánea de dos o varias composiciones.

La invención contempla igualmente un procedimiento de tinción de oxidación de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, consistente en aplicar sobre las fibras una composición colorante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación y más de un 5% en peso de la composición de al menos una amida de ácido graso de colza oxietilenada, siendo revelado el color a pH alcalino, neutro o ácido con ayuda de una composición oxidante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un agente oxidante, que se mezcla justo en el momento de su empleo con la composición oxidante o que se aplica secuencialmente sin aclarado intermedio.

La invención tiene igualmente por objeto un dispositivo de tinción de varios compartimentos o "kit" para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas y más particularmente del cabello, que lleva un compartimento que guarda una composición colorante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación y más de un 5% en peso de la composición de al menos una amida de ácido graso de colza oxietilenada, y otro compartimento que guarda una composición oxidante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, un agente oxidante.

Pero otras características, aspectos, objetos y ventajas de la invención aparecerán aún más claramente a la lectura de la descripción y de los ejemplos que dan a continuación.

Las amidas de ácido graso de colza oxietilenadas utilizables en la presente invención llevan más particularmente, como media, de 1 a 20 moles de óxido de etileno, preferiblemente de 1 a 10 moles de óxido de etileno y más particularmente de 1 a 5 moles de óxido de etileno.

Ventajosamente, la amida corresponde a la fórmula siguiente: $\text{RCONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, donde R deriva del ácido graso procedente de colza y n es un número medio comprendido entre 1 y 20, preferiblemente entre 1 y 10 y más preferiblemente entre 1 y 5.

Entre estas amidas, se puede citar el producto comercial Aminol[®]N, vendido por la sociedad CHEM Y, que es una amida de ácido graso de colza que lleva 4 moles de óxido de etileno.

Como se ha indicado anteriormente, la o las amidas de ácido graso de colza oxietilenadas representan más de un 5% en peso de la composición.

Según una variante más particular de la invención, el contenido en amida de ácido graso de colza oxietilenada representa al menos un 5,5% en peso y preferiblemente al menos un 6% en peso de la composición.

Además, el contenido en amida de ácido graso de colza oxietilenada representa hasta un 20% en peso de la composición y preferiblemente es inferior al 10% en peso de la composición. Hay que hacer notar que la composición no contiene oxidante.

Colorantes de oxidación

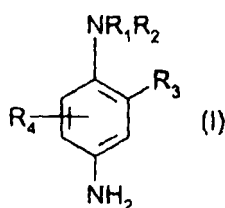
Los colorantes de oxidación utilizables según la invención son seleccionados entre las bases de oxidación y/o los copulantes.

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

Las bases de oxidación utilizables en el marco de la presente invención son seleccionadas entre las clásicamente conocidas en tinción de oxidación y entre las cuales se pueden citar especialmente las orto- y parafenilendiaminas, las bases dobles, los orto- y paraaminofenoles y las bases heterocíclicas siguientes, así como sus sales de adición con un ácido.

Se pueden citar especialmente:

- (I) Las parafenilendiaminas de la fórmula (I) siguiente y sus sales de adición con un ácido:



donde:

R_1 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 , monohidroxialquilo C_1-C_4 , polihidroxialquilo C_2-C_4 , alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4), alquilo C_1-C_4 sustituido por un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-amino-fenilo;

R_2 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 , monohidroxialquilo C_1-C_4 , polihidroxialquilo C_2-C_4 , alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4) o alquilo C_1-C_4 sustituido por un grupo nitrogenado;

R_1 y R_2 pueden también formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 eslabones eventualmente sustituido por uno o varios grupos alquilo, hidroxilo o ureido;

R_3 representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro; un radical alquilo C_1-C_4 , sulfo, carboxi, monohidroxialquilo C_1-C_4 o hidroxialcoxi C_1-C_4 , acetilaminoalcoxi C_1-C_4 , mesilaminoalcoxi C_1-C_4 o carbamoilaminoalcoxi C_1-C_4 ;

R_4 representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo C_1-C_4 .

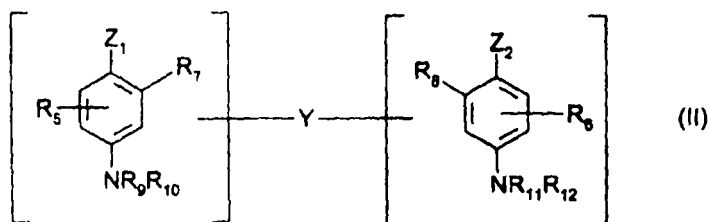
Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (I) anterior, se pueden citar especialmente los radicales amino, monoalquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, tri-alquil(C_1-C_4)amino, monohidroxialquil(C_1-C_4)amino, imidazolinio y amonio.

Entre las parafenilendiaminas de la fórmula (I) anterior, se pueden citar, más en particular, parafenilendiamina, paratoluilendiamina, 2-cloroparafeñilendi-amina, 2,3-dimetilparafeñilendiamina, 2,6-dimetilparafeñilendiamina, 2,6-dietilparafeñilendiamina, 2,5-dimetil-parafeñilendiamina, N,N-dimetilparafeñilendiamina, N,N-dietilparafeñilendiamina, N,N-dipropilparafeñilendiamina, 4-amino-N,N-dietil-3-metilanilina, N,N-bis(β -hidroxietil)parafeñilendiamina, 4-N,N-bis(β -hidroxietil)amino-2-metilanilina, 4-N,N-bis(β -hidroxietil)amino-2-cloroanilina, 2- β -hidroxietilparafeñilendiamina, 2-fluoroparafeñilendiamina, 2-isopropilparafeñilendiamina, N-(β -hidroxipropil)parafeñilendiamina, 2-hidroximetilparafeñilendi-amina, N,N-dimetil-3-metilparafeñilendiamina, N,N-(etil- β -hidroxietil)parafeñilendiamina, N-(β , γ -dihidroxipropil)-parafeñilendiamina, N-(4'-aminofenil)parafeñilendiamina, N-fenilparafeñilendiamina, 2- β -hidroxietiloxiparafeñilendi-amina, 2- β -acetilaminoetiloxiparafeñilendiamina, N-(β -metoxietil)parafeñilendiamina, 2-metil-1-N- β -hidroxietil-parafeñilendiamina, N-(4-aminofenil)-3-hidroxipirrolidina y sus sales de adición de ácido.

Entre las parafeñilendiaminas de la fórmula (I) anterior, se prefieren, más en particular, parafeñilendiamina, paratoluilendiamina, 2-isopropilparafeñilendi-amina, 2- β -hidroxietilparafeñilendiamina, 2- β -hidroxietiloxiparafeñilendiamina, 2,6-dimetilparafeñilendiamina, 2,6-dietilparafeñilendiamina, 2,3-dimetilparafeñilendi-amina, N,N-bis(β -hidroxietil)parafeñilendiamina, 2-cloroparafeñilendiamina y sus sales de adición de ácido.

(II) Según la invención, se entiende por bases dobles los compuestos que llevan al menos dos núcleos aromáticos portadores de grupos amino y/o hidroxilo.

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



donde:

- Z_1 y Z_2 , idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o $-NH_2$, que puede estar sustituido por un radical alquilo C_1-C_4 o por un brazo de unión Y;

- el brazo de unión Y representa una cadena de alquileo de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada, que puede estar interrumpida o finalizada por uno o varios grupos nitrogenados y/o por uno o varios heteroátomos, tales como átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, y eventualmente sustituida por uno o varios radicales hidroxilo o alcoxi C_1-C_6 ;

- R_5 y R_6 representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo C_1-C_4 , monohidroxialquilo C_1-C_4 , polihidroxialquilo C_2-C_4 , aminoalquilo C_1-C_4 o un brazo de unión Y;

- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} y R_{12} , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un brazo de unión Y o un radical alquilo C_1-C_4 ;

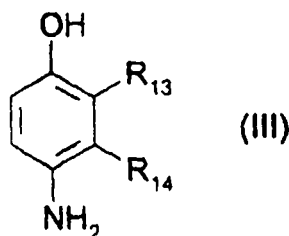
entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) no llevan más que un solo brazo de unión Y por molécula.

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

Entre las bases dobles de la fórmula (II) anterior, se pueden citar, más en particular, N,N'-bis(β -hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, N,N'-bis(β -hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)etilendi-amina, N,N'-bis(4-aminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis(β -hidroxietil)-N,N'-bis(4-aminofenil)tetrametilendi-amina, N,N'-bis(4-metilaminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis(etil)-N,N'-bis(4'-amino-3'-metilfenil)etilendi-amina, 1,8-bis(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano y sus sales de adición de ácido.

Entre estas bases dobles de fórmula (II), son particularmente preferidos el N,N'-bis(β -hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano o una de sus sales de adición de ácido.

- (III) Los paraaminofenoles que responden a la siguiente fórmula (III) y sus sales de adición de ácido:



donde:

R_{13} representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, tal como flúor, un radical alquilo C_1-C_4 , monohidroalquilo C_1-C_4 , alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4), aminoalquilo C_1-C_4 o hidroalquil(C_1-C_4)aminoalquilo(C_1-C_4), y

R_{14} representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, tal como flúor, un radical alquilo C_1-C_4 , monohidroalquilo C_1-C_4 , polihidroalquilo C_2-C_4 , aminoalquilo C_1-C_4 , cianoalquilo C_1-C_4 o alcoxi(C_1-C_4)alquilo- (C_1-C_4) .

Entre los paraaminofenoles de la fórmula (III) anterior, se pueden citar, más en particular, paraaminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-3-fluorofenol, 4-amino-3-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metoximetilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(β -hidroxietilaminometil)fenol y sus sales de adición de ácido.

- (IV) Los ortoaminofenoles utilizables como bases de oxidación en el marco de la presente invención son más especialmente seleccionados entre 2-aminofenol, 2-amino-1-hidroxi-5-metilbenceno, 2-amino-1-hidroxi-6-metilbenceno, 5-acetamido-2-aminofenol y sus sales de adición de ácido.

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

Entre los derivados piridínicos, se pueden citar, más en particular, los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes GB 1.026.978 y GB 1.153.196, como la 2,5-diaminopiridina, la 2-(4-metoxifenil)amino-3-aminopiridina, la 2,3-diamino-6-metoxipiridina, la 2-(β -metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina, la 3,4-diaminopiridina y sus sales de adición de ácido.

Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar, más en particular, los compuestos descritos, por ejemplo en las patentes alemana DE 2.359.399 o japonesa JP 88-169.571 y JP 91-10659 o en las solicitudes de patente WO 96/15765, como la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, la 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, la 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, la 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina, la 2,5,6-triaminopirimidina y los derivados pirazolopirimidínicos, tales como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2.750.048 y entre los cuales se pueden citar pirazolo[1,5-

a]pirimidina-3,7-diamina, 2,5-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, pirazolo-[1,5-a]pirimidina-3,5-diamina, 2,7-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,5-diamina, 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ol, 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol, 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamino)etanol, 2-(7-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-ilamino)etanol, 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)amino]etanol, 2-[(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)amino]etanol, 5,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, 2,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, 2,5,N7,N7-tetrametilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilaminopirazolo[1,5-a]pirimidina sus sales de adición y sus formas tautoméricas, cuando existe un equilibrio tautomérico, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar, más en particular, los compuestos descritos en las patentes DE 3.843.892 y DE 4.133.957 y en las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2.733.749 y DE 195 43 988, como el 4,5-diamino-1-metilpirazol, el 3,4-diaminopirazol, el 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, el 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, el 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, el 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, el 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, el 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)pirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)pirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-hidroxi-metilpirazol, el 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, el 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, el 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, el 3,4,5-triaminopirazol, el 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, el 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol, el 3,5-diamino-4-(β -hidroxi-etil)amino-1-metilpirazol y sus sales de adición con un ácido.

Según la presente invención, las bases de oxidación representan preferiblemente de un 0,0005 a un 12% en peso aproximadamente del peso total de la composición (sin incluir el oxidante) y aún más preferiblemente de un 0,005 a un 8% en peso aproximadamente de este peso.

Los copulantes que pueden ser usados en la composición de tinción según la invención son los convencionalmente usados en las composiciones de tinción de oxidación, es decir, metaaminofenoles, metafenilendiaminas, metadifenoles, naftoles y copulantes heterocíclicos, tales como, por ejemplo, derivados indólicos, derivados de indolínicos, sesamol y sus derivados, derivados piridínicos, derivados pirazolotriazólicos, pirazonas, indazoles, bencimidazoles, benzotiazoles, benzoxazoles, 1,3-benzodioxoles, quinolinas y sus sales de adición con un ácido.

Estos copulantes son más particularmente seleccionados entre 2,4-diamino-1-(β -hidroxietiloxi)benceno, 2-metil-5-aminofenol, 5-N-(β -hidroxietil)amino-2-metilfenol, 3-aminofenol, 1,3-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, 2-amino-4-(β -hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)propano, sesamol, 1-amino-2-metoxi-4,5-metilendioxibenceno, α -naftol, 6-hidroxiindol, 4-hidroxiindol, 4-hidroxi-N- β -hidroxietilindol, 6-hidroxiindolina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 1-H-3-metilpirazol-5-ona, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2-amino-3-hidroxipiridina, 3,6-di-metilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 2,6-dimetilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol y sus sales de adición con un ácido.

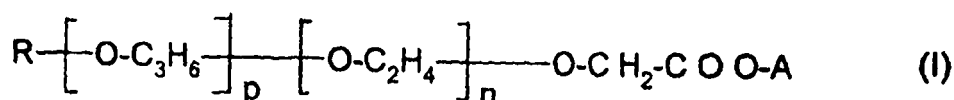
Cuando están presentes, estos copulantes representan preferiblemente de un 0,0001 a un 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición (sin incluir el oxidante), y aún más preferiblemente de un 0,005 a un 5% en peso aproximadamente.

En general, las sales de adición con un ácido de las bases de oxidación y de los copulantes son seleccionadas especialmente entre clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, tartratos, lactatos y acetatos.

La composición tintórea según la invención puede también contener además uno o varios colorantes directos especialmente para modificar las tonalidades enriqueciéndolas de reflejos. Estos colorantes directos pueden ser seleccionados especialmente entre colorantes nitrados, azoicos o antraquinónicos neutros, catiónicos o aniónicos clásicamente utilizados o los descritos especialmente en las solicitudes de patente FR-2782450, 2782451, 2782452 y EP-1025834, en una proporción ponderal de aproximadamente el 0,001 al 20%, y preferiblemente del 0,01 al 10%, del peso total de la composición.

La composición tintórea según la invención puede incluir además al menos un agente tensioactivo de naturaleza aniónica, no iónica, catiónica o anfotérica en una proporción que va del 0,01 al 40% y preferiblemente del 0,1 al 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

Entre los agentes tensioactivos de tipo aniónico, se prefiere utilizar, según la invención, los tensioactivos débilmente aniónicos, entre los cuales se pueden citar más particularmente los ácidos éter carboxílico oxialquilénados y sus sales que presentan la fórmula (I) siguiente:



ES 2 272 819 T3

donde:

R representa un radical o una mezcla de radicales alquilo o alqueno lineal o ramificado C₈-C₂₂, un radical alquil (C₈-C₉)fenilo o un radical R'CONH-CH₂-CH₂-, representando R' un radical alquilo o alqueno lineal o ramificado C₁₁-C₂₁;

n es un número entero o decimal de 2 a 24;

p es un número entero o decimal de 0 a 6;

A representa un átomo de hidrógeno o bien Na, K, Li, 1/2Mg o un resto de monoetanolamina, amonio o trietanolamina.

Los ácidos éter carboxílico oxialquilados o sus sales utilizados preferiblemente según la presente invención son seleccionados entre los de fórmula (I) en donde R representa un radical o una mezcla de radicales alquilo(C₁₂-C₁₄), olefílo, cetilo o estearilo o un radical nonilfenilo u octilfenilo; A representa un átomo de hidrógeno o de sodio; p = 0, y n varía de 2 a 20 y preferiblemente de 2 a 10.

Más preferiblemente aún, se utilizan compuestos de fórmula (I) donde R representa un radical alquilo(C₁₂), A representa un átomo de hidrógeno o de sodio, p = 0 y n varía de 2 a 10.

Entre los productos comerciales, se pueden utilizar preferiblemente los productos vendidos por la sociedad CHEM Y bajo las denominaciones:

AKYPO® NP 70 (R = nonilfenilo, n = 7, p = 0, A = H),

AKYPO® NP 40 (R = nonilfenilo, n = 4, p = 0, A = H),

AKYPO® OP 40 (R = octilfenilo, n = 4, p = 0, A = H),

AKYPO® OP 80 (R = octilfenilo, n = 8, p = 0, A = H),

AKYPO® OP 190 (R = octilfenilo, n = 19, p = 0, A = H),

AKYPO® RLM 38 (R = alquilo(C₁₂-C₁₄), n = 3,8, p = 0, A = H),

AKYPO® RLM 38 NV (R = alquilo(C₁₂-C₁₄), n = 4, p = 0, A = Na),

AKYPO® RLM 45 (R = alquilo(C₁₂-C₁₄), n = 4,5, p = 0, A = H),

AKYPO® RLM 45 NV (R = alquilo(C₁₂-C₁₄), n = 4,5, p = 0, A = Na),

AKYPO® RLM 100 (R = alquilo(C₁₂-C₁₄), n = 10, p = 0, A = H),

AKYPO® RLM 100 NV (R = alquilo(C₁₂-C₁₄), n = 10, p = 0, A = Na),

AKYPO® RLM 130 (R = alquilo(C₁₂-C₁₄), n = 13, p = 0, A = H),

AKYPO® RLM 160 NV (R = alquilo(C₁₂-C₁₄), n = 16, p = 0, A = Na),

AKYPO® RO 20 (R = olefílo, n = 2, p = 0, A = H),

AKYPO® RO 90 (R = olefílo, n = 9, p = 0, A = H),

AKYPO® RCS 60 (R = cetilo/estearilo, n = 6, p = 0, A = H),

AKYPO® RS 60 (R = estearilo, n = 6, p = 0, A = H),

AKYPO® RS 100 (R = estearilo, n = 10, p = 0, A = H) y

AKYPO® RO 50 (R = olefílo, n = 5, p = 0, A = H),

o por la sociedad SANDOZ bajo las denominaciones:

SANDOPAN ACA-48 (R = cetilo/estearilo, n = 24, p = 0, A = H),

SANDOPAN DTC-Acid (R = alquilo(C₁₃), n = 6, p = 0, A = H),

ES 2 272 819 T3

SANDOPAN DTC (R = alquilo(C₁₃), n = 6, p = 0, A = Na),

SANDOPAN LS 24 (R = alquilo(C₁₂-C₁₄), n = 12, p = 0, A = Na),

SANDOPAN JA 36 (R = alquilo(C₁₃), n = 18, p = 0, A = H),

y más particularmente los productos vendidos bajo las denominaciones siguientes: AKYPO® NP 70, AKYPO® NP 40, AKYPO® OP 40, AKYPO® OP 80, AKYPO® RLM 25, AKYPO® RLM 45, AKYPO® RLM 100, AKYPO® RO 20, AKYPO® RO 50 y AKYPO® RLM 38.

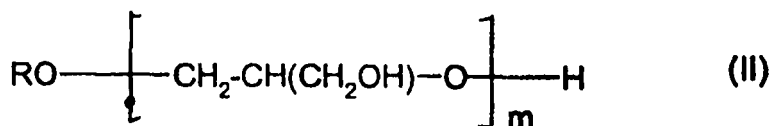
Los ácidos éter carboxílicos oxialquilenados o sus sales representan aproximadamente de un 2 a un 15% y preferiblemente aproximadamente de un 3 a un 10% del peso total de la composición.

Entre los agentes tensioactivos no iónicos que son compuestos bien conocidos *per se* (véase especialmente en este sentido "Handbook of Surfactants", de M.R. PORTER, ediciones Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp. 116-178), se pueden citar (lista no limitativa) alcoholes, alfa-dioles, alquilfenoles polietoxilados o polipropoxilados que tienen una cadena grasa de, por ejemplo, 8 a 22 átomos de carbono, pudiendo ir especialmente el número de grupos óxido de etileno u óxido de propileno de 1 a 50. También se pueden citar los copolímeros de óxido de etileno y de propileno, los condensados de óxido de etileno y de propileno sobre alcoholes grasos, los alcoholes grasos mono- o poliglicerolados que llevan como media de 1 a 30 grupos glicerol, los ésteres de ácidos grasos de sorbitán oxietilenados que tienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno, los ésteres de ácidos grasos de sacarosa, los ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol, los alquilpoliglicósidos, los derivados de N-alquilglucamina, los óxidos de aminas tales como los óxidos de alquil(C₁₀-C₁₄)aminas o los óxidos de N-acilaminopropilmorfolina.

Según la invención, se prefiere utilizar:

1) los alcoholes grasos que llevan de 8 a 22 átomos de carbono y oxietilenados por 1 a 10 moles de óxido de etileno. Entre ellos, se pueden citar más particularmente el alcohol láurico 2 OE, el alcohol láurico 3 OE, el alcohol decílico 3 OE y el alcohol decílico 5 OE;

2) los alcoholes grasos mono- o poliglicerolados que pueden ser representados por la siguiente fórmula (II):



en la cual:

R representa un radical saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 8 a 40 átomos de carbono y preferiblemente de 10 a 30 átomos de carbono y

m representa un número que va de 1 a 30 y preferiblemente de 1 a 10.

Como compuestos de este tipo, se pueden citar el alcohol láurico con 4 moles de glicerol (nombre INCI: POLYGLYCERYL-4 LAURYL ETHER), el alcohol láurico con 1,5 moles de glicerol, el alcohol oleico con 4 moles de glicerol (nombre INCI: POLYGLYCERYL-4 OLEYL ETHER), el alcohol oleico con 2 moles de glicerol (nombre INCI: POLYGLYCERYL-2 OLEYL ETHER), el alcohol cetearílico con 2 moles de glicerol, el alcohol cetearílico con 6 moles de glicerol, el alcohol oleocetílico con 6 moles de glicerol y el octadecanol con 6 moles de glicerol.

El alcohol graso puede representar una mezcla de alcoholes grasos con el mismo título que el valor de m representa un valor estadístico, lo que significa que en un producto comercial pueden coexistir varias especies de alcoholes grasos poliglicerolados en forma de una mezcla.

Entre los alcoholes grasos mono- o poliglicerolados, se prefiere más particularmente utilizar el alcohol C8/C10 con un 1 mol de glicerol, el alcohol C10/C12 con 1 mol de glicerol y el alcohol C12 con 1,5 moles de glicerol.

El o los tensioactivos no iónicos representan aproximadamente de un 2 a un 40% en peso y preferiblemente aproximadamente de un 4 a un 20% del peso total de la composición.

La composición lista para su empleo según la invención puede también incluir en la composición colorante y/o la composición oxidante polímeros catiónicos o anfotéricos tales como los descritos a continuación y otros agentes de ajuste de la reología, tales como espesantes celulósicos (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa...), goma de guar y sus derivados (hidroxipropilguar...), gomas de origen microbiano (goma de xantano, goma de

escleroglucano...), homopolímeros entrecruzados de ácido acrílico o de ácido acrilamidopropanosulfónico y polímeros asociativos tales como los descritos a continuación.

Preferiblemente según la invención, la parte colorante contiene al menos un polímero catiónico o anfotérico y al menos un polímero asociativo.

Polímeros catiónicos

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

Los polímeros catiónicos utilizables según la presente invención pueden ser seleccionados entre todos los ya conocidos *per se* como mejoradores de las propiedades cosméticas del cabello, a saber, especialmente los descritos en la solicitud de patente EP 337.354 y en las patentes francesas FR 2.270.846, 2.383.660, 2.598.611, 2.470.596 y 2.519.863.

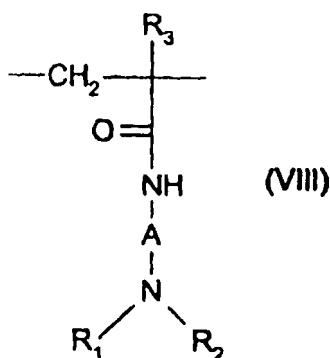
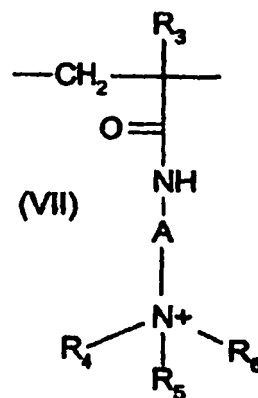
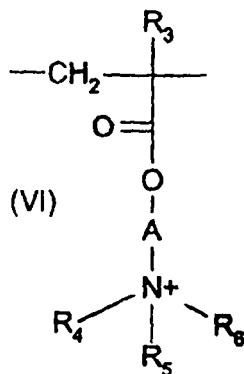
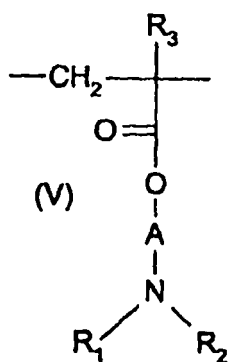
Los polímeros catiónicos preferidos son seleccionados entre los que contienen unidades portadoras de grupos amina primaria, secundaria, terciaria y/o cuaternaria que pueden o bien formar parte de la cadena principal polimérica o bien ser portados por un sustituyente lateral directamente unido a ésta.

Los polímeros catiónicos utilizados tienen generalmente una masa molecular media numérica comprendida entre 500 y $5 \cdot 10^6$ aproximadamente, y preferiblemente comprendida entre 10^3 y $3 \cdot 10^6$ aproximadamente.

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

Éstos son productos conocidos. Están especialmente descritos en las patentes FR 2.505.348 ó FR 2.542.997. Entre dichos polímeros, se pueden citar:

(1) Los homopolímeros o copolímeros derivados de ésteres o de amidas acrílicas o metacrílicas y que llevan al menos una de las unidades de las fórmulas (V), (VI), (VII) o (VIII) siguientes:



donde:

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

ES 2 272 819 T3

las A, idénticas o diferentes, representan un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 2 ó 3 átomos de carbono, o un grupo hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

5 R₄, R₅, R₆, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o un radical bencilo y, preferiblemente, un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono;

 R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y, preferiblemente, metilo o etilo;

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

15 Los copolímeros de la familia (1) pueden contener además una o varias unidades derivadas de comonomeros, que pueden ser seleccionados entre la familia de las acrilamidas, metacrilamidas, diacetona acrilamidas, acrilamidas y metacrilamidas substituidas en el nitrógeno por alquilos inferiores (C₁-C₄), ácidos acrílicos o metacrílicos o sus ésteres, vinil-lactamas tales como la vinilpirrolidona o la vinilcaprolactama y ésteres vinílicos.

 Así, entre esos copolímeros de la familia (1), se pueden citar:

20 - los copolímeros de acrilamida y de metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado con sulfato de dimetilo o con un haluro de dimetilo, tales como el vendido bajo la denominación HERCOFLOC[®] por la sociedad HERCULES;

25 - los copolímeros de acrilamida y de cloruro de metacriloiloxietiltrimetilamonio descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente EP-A-080976 y vendidos bajo la denominación BINA QUAT P 100[®] por la sociedad CIBA GEIGY;

 - el copolímero de acrilamida y de metosulfato de metacriloiloxietiltrimetilamonio vendido bajo la denominación RETEN[®] por la sociedad HERCULES;

30 - los copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato o metacrilato de dialquilaminoalquilo cuaternizados o no, tales como los productos vendidos bajo la denominación "GAFQUAT" por la sociedad ISP, como, por ejemplo, "GAFQUAT[®] 734" o "GAFQUAT[®] 755", o bien los productos denominados "COPOLYMER[®] 845, 958 y 937". Estos polímeros están descritos con detalle en las patentes FR 2.077.143 y FR 2.393.573;

35 - los terpolímeros de metacrilato de dimetil-aminoetilo/vinilcaprolactama/vinilpirrolidona, tales como el producto vendido bajo la denominación GAFFIX[®] VC 713 por la sociedad ISP;

40 - los copolímeros de vinilpirrolidona/meta-crilamidopropildimetilamina comercializados especialmente bajo la denominación STYLEZE[®] CC 10 por ISP, y

 - los copolímeros de vinilpirrolidona/meta-crilamida de dimetilaminopropilo cuaternizados, tal como el producto vendido bajo la denominación "GAFQUAT[®] HS 100" por la sociedad ISP.

45 (2) Los derivados de éteres de celulosa que llevan grupos amonio cuaternarios descritos en la patente francesa 1.492.597 y, en particular, los polímeros comercializados bajo las denominaciones "JR[®]" (JR 400, JR 125, JR 30M) o "LR[®]" (LR 400, LR 30M) por la Sociedad Union Carbide Corporation. Estos polímeros están también definidos en el diccionario CTFA como amonios cuaternarios de hidroxietilcelulosa que han reaccionado con un epóxido substituido por un grupo trimetilamonio.

50 (3) Los derivados de celulosa catiónicos, tales como los copolímeros de celulosa o los derivados de celulosa injertados con un monómero hidrosoluble de amonio cuaternario y descritos especialmente en la patente EE.UU. 4.131.576, tales como las hidroxialquilcelulosas, como las hidroximetil-, hidroxietil- o hidroxipropilcelulosas injertadas especialmente con una sal de metacriloiletiltrimetilammonio, de metacrilamidopropiltrimetil-amonio o de dimetildialilamonio.

55 Los productos comercializados que responden a esta definición son, más en particular, los productos vendidos bajo la denominación "Celquat[®] L 200" y "Celquat[®] H 100" por la Sociedad National Starch.

60 (4) Los polisacáridos catiónicos descritos, más en particular, en las patentes EE.UU. 3.589.578 y 4.031.307, tales como las gomas de guar que contienen grupos catiónicos trialquilamonio. Se utilizan, por ejemplo, gomas de guar modificadas por una sal (por ejemplo, cloruro) de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio.

 Tales productos están comercializados, especialmente, bajo las denominaciones comerciales de JAGUAR[®] C13 S, JAGUAR[®] C 15, JAGUAR[®] C 17 ó JAGUAR[®] C162 por la sociedad MEYHALL.

65 (5) Los polímeros constituidos por unidades de piperazinilo y radicales divalentes alquilenos o hidroxialquilenos con cadenas lineales o ramificadas, eventualmente interrumpidas por átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno o por anillos aromáticos o heterocíclicos, así como los productos de oxidación y/o de cuaternización de estos polímeros. Tales polímeros están especialmente descritos en las patentes FR 2.162.025 y FR 2.280.361.

(6) Las poliaminoamidas solubles en agua preparadas, en particular, por policondensación de un compuesto ácido con una poliamina; estas poliaminoamidas pueden estar entrecruzadas por una epihalohidrina, un diepóxido, un dianhídrido, un dianhídrido no saturado, un derivado bisinsaturado, una bishalohidrina, un bis-azetidinio, una bishaloacildiamina, un bishaluro de alquilo o también por un oligómero resultante de la reacción de un compuesto bifuncional reactivo frente a una bishalohidrina, un bisazetidinio, una bishaloacildiamina, un bishaluro de alquilo, una epihalohidrina, un diepóxido o un derivado bisinsaturado, siendo utilizado el agente entrecruzante en proporciones que van de 0,025 a 0,35 moles por grupo amina de la poliaminoamida; estas poliaminoamidas pueden estar alquiladas o, si llevan una o varias funciones de aminas terciarias, cuaternizadas. Tales polímeros están especialmente descritos en las patentes FR 2.252.840 y FR 2.368.508.

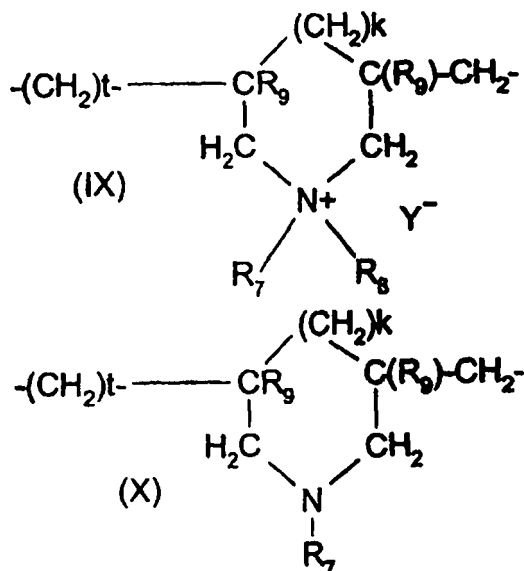
(7) Los derivados de poliaminoamidas resultantes de la condensación de polialquilenpoliaminas con ácidos policarboxílicos, seguida de alquilación mediante agentes bifuncionales. Se pueden citar, por ejemplo, los polímeros de ácido adípico-dialquilaminohidroxiálquil-dialoilentriamina en los cuales el radical alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono y representa preferiblemente metilo, etilo o propilo. Tales polímeros están especialmente descritos en la patente FR 1.583.363.

Entre estos derivados, se pueden citar, más en particular, los polímeros de ácido adípico/dimetilaminohidroxipropilo/dietilentriamina vendidos bajo la denominación "Cartaretine® F, F4 ó F8" por la sociedad Sandoz.

(8) Los polímeros obtenidos por reacción de una polialquilenpoliamina que llevan dos grupos amina primaria y al menos un grupo amina secundaria con un ácido dicarboxílico seleccionado entre ácido diglicólico y ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados de 3 a 8 átomos de carbono. La razón molar entre la polialquilenpoliamina y el ácido dicarboxílico está comprendida entre 0,8:1 y 1,4:1; se hace reaccionar a la poliaminoamida resultante con epiclorohidrina en una razón molar de epiclorohidrina con respecto al grupo amina secundaria de la poliaminoamida comprendida entre 0,5:1 y 1,8:1. Tales polímeros están especialmente descritos en las patentes EE.UU. 3.227.615 y EE.UU. 2.961.347.

Polímeros de este tipo están, en particular, comercializados bajo la denominación "Hercosett® 57" por la sociedad Hercules Inc. o también bajo la denominación "PD 170®" o "Delsette® 101" por la sociedad Hercules en el caso del copolímero de ácido adípico/epoxipropilo/-dietilentriamina.

(9) Los ciclopolímeros de alquildialilamina o de dialquildialilamonio, tales como los homopolímeros o copolímeros que llevan, como constituyente principal de la cadena, unidades que responden a las fórmulas (IX) o (X):

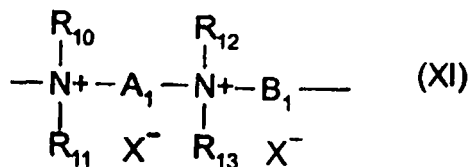


fórmulas en las cuales k y t son iguales a 0 ó 1, siendo la suma k + t igual a 1; R₉ representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo; R₇ y R₈, independientemente entre sí, representan un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo en el cual el grupo alquilo tiene preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amidoalquilo inferior (C₁-C₄) o R₇ y R₈ pueden representar, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, grupos heterocíclicos, tales como piperidinilo o morfolinilo; R₇ y R₈, independientemente el uno del otro, representan preferiblemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; Y⁻ es un anión tal como bromuro, cloruro, acetato, borato, citrato, tartrato, bisulfato, bisulfito, sulfato o fosfato. Estos polímeros están especialmente descritos en la patente FR 2.080.759 y en su certificado de adición 2.190.406.

Entre los polímeros antes definidos, se pueden citar, más en particular, el homopolímero de cloruro de dimetil-dialilamonio vendido bajo la denominación "Merquat® 100" por la sociedad Calgon (y sus homólogos de baja masa

molecular media ponderal) y los copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y de acrilamida comercializados bajo la denominación "MERQUAT® 550".

(10) El polímero de diamonio cuaternario que contiene unidades recurrentes que responden a la fórmula:



fórmula (XI) en la cual:

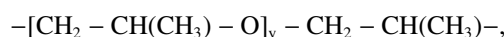
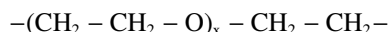
R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} , idénticos o diferentes, representan radicales alifáticos, alicíclicos o arilalifáticos que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, o radicales hidroxialquilalifáticos inferiores, o bien R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} , juntos o por separado, constituyen, con los átomos de nitrógeno a los que están unidos, heterociclos que contienen eventualmente un segundo heteroátomo distinto del nitrógeno, o bien R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} representan un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado substituido por un grupo nitrilo, éster, acilo, amida o $-\text{CO-O-R}_{14}\text{-D}$ o $-\text{CO-NH-R}_{14}\text{-D}$, donde R_{14} es un alquileo y D un grupo amonio cuaternario;

A_1 y B_1 representan grupos polimetilénicos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono y que pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados y pueden contener, unidos o intercalados en la cadena principal, uno o varios anillos aromáticos, o uno o varios átomos de oxígeno o de azufre, o grupos sulfóxido, sulfona, disulfuro, amino, alquilamino, hidroxilo, amonio cuaternario, ureido, amida o éster, y

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

A_1 , R_{10} y R_{12} pueden formar, con los dos átomos de nitrógeno a los cuales están unidos, un anillo piperazínico; además, si A_1 representa un radical alquileo o hidroxialquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado, B_1 puede también representar un grupo $(\text{CH}_2)_n\text{-CO-D-OC-(CH}_2)_n\text{-}$ en el que D representa:

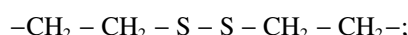
a) un resto de glicol de fórmula: $-\text{O-Z-O-}$, donde Z representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado o un grupo que responde a una de las fórmulas siguientes:



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

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

c) un resto de diamina bis-primaria de fórmula: $-\text{NH-Y-NH-}$, donde Y representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, o también el radical bivalente



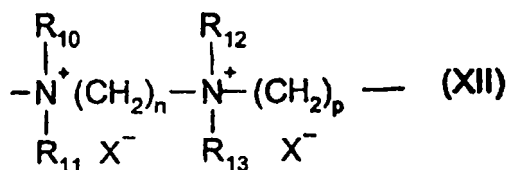
d) un grupo ureileno de fórmula: $-\text{NH-CO-NH-}$;

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

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

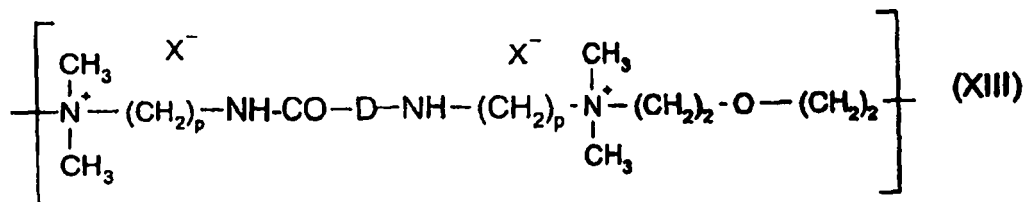
Polímeros de este tipo están especialmente descritos en las patentes francesas 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 y 2.413.907 y en las patentes EE.UU. 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 y 4.027.020.

Se pueden utilizar, más en particular, los polímeros que están constituidos por unidades recurrentes que responden a la fórmula (XII) siguiente:



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

(11) Los polímeros de poliamonio cuaternario constituidos por unidades de fórmula (XIII):



en la cual p representa un número entero que varía entre 1 y 6 aproximadamente, D puede ser nulo o puede representar un grupo $-(\text{CH}_2)_r - \text{CO}-$, donde r representa un número igual a 4 ó a 7, y X^- es un anión.

Tales polímeros pueden ser preparados según los procedimientos descritos en las patentes EE.UU. 4.157.388, EE.UU. 4.702.906 y EE.UU. 4.719.282. Están especialmente descritos en la solicitud de patente EP 122.324. Entre ellos, se pueden citar, por ejemplo, los productos "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" y "Mirapol® 175" vendidos por la sociedad Miranol.

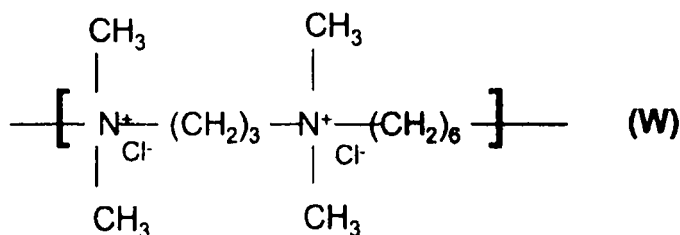
(12) Los polímeros cuaternarios de vinilpirrolidona y de vinilimidazol, tales como, por ejemplo, los productos comercializados bajo las denominaciones Luviquat® FC 905, FC 550 y FC 370 por la sociedad B.A.S.F.

(13) Las poliaminas como el Polyquart® H vendido por HENKEL, referenciado bajo la denominación "POLY-ETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" en el diccionario CTFA.

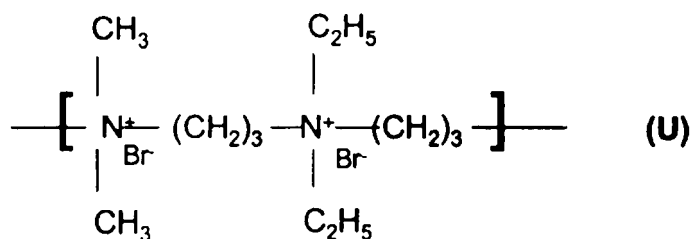
(14) Los polímeros entrecruzados de sales de metacrililoiloxialquil(C_1 - C_4)trialquil(C_1 - C_4)amonio, tales como los polímeros obtenidos por homopolimerización del dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado por cloruro de metilo, o por copolimerización de acrilamida con dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado por cloruro de metilo, yendo seguidas la homo- o la copolimerización de entrecruzamiento por un compuesto con insaturación olefínica, en particular metilenbisacrilamida. Se puede utilizar, más en particular, un copolímero entrecruzado de acrilamida/cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio (20/80 en peso) en forma de dispersión que contiene un 50% en peso de dicho copolímero en aceite mineral. Esta dispersión está comercializada bajo la denominación "SALCARE® SC 92" por la sociedad ALLIED COLLOIDS. Se puede utilizar igualmente un homopolímero entrecruzado de cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio que contiene aproximadamente un 50% en peso del homopolímero en aceite mineral o en un éster líquido. Estas dispersiones están comercializadas bajo las denominaciones "SALCARE® SC 95" y "SALCARE® SC 96" por la sociedad ALLIED COLLOIDS.

Otros polímeros catiónicos utilizables en el marco de la invención son polialquileniminas, en particular polietileniminas, polímeros que contienen unidades de vinilpiridina o de vinilpiridinio, condensados de poli-aminas y de epiclorohidrina, poliurelenos cuaternarios y derivados de la quitina.

Entre todos los polímeros catiónicos susceptibles de ser utilizados en el marco de la presente invención, se prefiere utilizar los polímeros de las familias (1), (9), (10), (11), (12) y (14) y aún más preferiblemente los polímeros con unidades recurrentes de las fórmulas (W) y (U) siguientes:



y, especialmente, los que tienen un peso molecular, determinado por cromatografía de permeación de gel, comprendido entre 9.500 y 9.900;



y, especialmente, aquéllos cuyo peso molecular, determinado por cromatografía de permeación de gel, es de aproximadamente 1.200.

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

Polímeros anfotéricos

Los polímeros anfotéricos utilizables según la presente invención pueden ser elegidos entre polímeros que llevan unidades K y M repartidas estadísticamente en la cadena polimérica, donde K representa una unidad que deriva de un monómero que lleva al menos un átomo de nitrógeno básico y M representa una unidad que deriva de un monómero ácido que lleva uno o varios grupos carboxílicos o sulfónicos, o bien K y M pueden representar grupos derivados de monómeros zwitteriónicos de carboxibetaínas o de sulfobetaínas;

K y M pueden igualmente representar una cadena polimérica catiónica que lleva grupos amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria, donde al menos uno de los grupos amina lleva un grupo carboxílico o sulfónico unido por medio de un radical hidrocarbonado, o bien K y M forman parte de una cadena de un polímero con unidad etilen- α,β -dicarboxílica, donde uno de los grupos carboxílicos ha reaccionado con una poliamina que lleva uno o varios grupos amina primaria o secundaria.

Los polímeros anfotéricos que responden a la definición dada anteriormente más especialmente preferidos son seleccionados entre los polímeros siguientes:

(1) Polímeros resultantes de la copolimerización de un monómero derivado de un compuesto vinílico que lleva un grupo carboxílico, tal como, más particularmente, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o ácido alfa-cloroacrílico, y de un monómero básico derivado de un compuesto vinílico sustituido que contiene al menos un átomo básico, tal como, más particularmente, dialquilaminoalquilmetacrilato y acrilato y dialquilaminoalquilmetacrilamida y acrilamida. Tales compuestos están descritos en la patente EE.UU. 3.836.537. Se puede citar igualmente el copolímero de acrilato de sodio/cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, vendido bajo la denominación POLYQUART® KE 3033 por la Sociedad HENKEL.

El compuesto vinílico puede ser igualmente una sal de dialquildialilamonio, tal como cloruro de dimetildialilamonio. Los copolímeros de ácido acrílico y este último monómero están propuestos bajo las denominaciones MERQUAT® 280, MERQUAT® 295 y MERQUAT® PLUS 3330 por la sociedad CALGON.

(2) Los polímeros que llevan unidades que derivan de:

- al menos un monómero seleccionado entre acrilamidas o metacrilamidas substituidas en el nitrógeno por un radical alquilo,
- al menos un comonómero ácido que contiene uno o varios grupos carboxílicos reactivos y
- al menos un comonómero básico, tal como ésteres con substituyentes de amina primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria de ácido acrílico y metacrílico y el producto de cuaternización de metacrilato de dimetilaminoetilo con sulfato de dimetilo o dietilo.

Las acrilamidas o metacrilamidas N-substituidas más particularmente preferidas según la invención son grupos cuyos radicales alquilo tienen de 2 a 12 átomos de carbono y, más en particular, N-etilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-terc-octil-acrilamida, N-octilacril-amida, N-decilacrilamida y N-dodecilacrilamida, así como las correspondientes metacrilamidas.

Los comonómeros ácidos son seleccionados más particularmente entre ácido acrílico, metacrílico, crotónico, itacónico, maleico y fumárico, así como los monoésteres de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono de los ácidos o anhídridos maleicos o fumáricos.

ES 2 272 819 T3

Los comonómeros básicos preferidos son metacrilatos de aminoetilo, de butilaminoetilo, de N,N'-dimetilaminoetilo y de N-terc-butilaminoetilo.

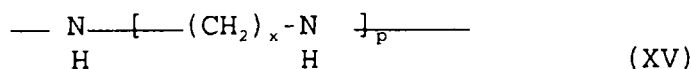
Se utilizan particularmente los copolímeros cuya denominación CTFA (4ª Ed., 1991) es copolímero de octilacrilamida/acrilatos/butilaminoetilmetacrilato, tales como los productos vendidos bajo la denominación AMPHOMER® o LOVOCRYL® 47 por la sociedad NATIONAL STARCH.

(3) Poliaminoamidas entrecruzadas y alquiladas parcial o totalmente derivadas de poliaminoamidas de fórmula general:



donde R₁₉ representa un radical divalente derivado de un ácido dicarboxílico saturado, un ácido alifático mono- o dicarboxílico con doble unión etilénica, un éster de un alcohol inferior de 1 a 6 átomos de carbono de estos ácidos o un radical derivado de la adición de uno cualquiera de los ácidos mencionados con una amina bis-primaria o bis-secundaria, y Z representa un radical de una polialquilenpoliamina bis-primaria, mono- o bis-secundaria y preferiblemente representa:

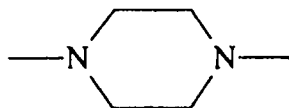
a) en proporciones de un 60 a 100% molar, el radical



donde x=2 y p=2 ó 3, o bien x=3 y p=2,

derivando este radical de dietilentriamina, de trietilentetraamina o de dipropilenti- triamina;

b) en proporciones de un 0 a un 40% molar, el radical (XV) anterior, donde x=2 y p=1 y que deriva de etilendiamina, o el radical derivado de piperazina:

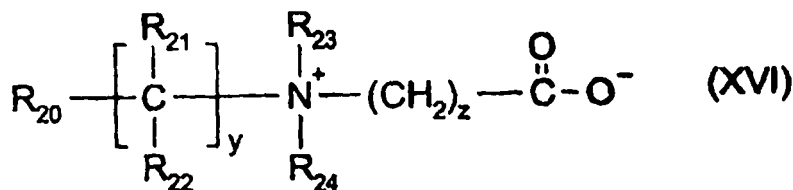


c) en proporciones de un 0 a un 20% molar, el radical -NH-(CH₂)₆-NH- que deriva de hexametildiamina, estando estas poliaminoaminas entrecruzadas por adición de un agente entrecruzante bifuncional seleccionado entre las epihalohidrin- as, los diepóxidos, los dianhídridos y los derivados bis-insaturados, con una media de 0,025 a 0,35 moles de agente entrecruzante por grupo amina de la poliaminoamida y alquilados por la acción del ácido acrílico, del ácido cloroacético o de una alcanosultona o de sus sales.

Los ácidos carboxílicos saturados son seleccionados preferiblemente entre ácidos de 6 a 10 átomos de carbono, tales como ácido adípico, trimetil-2,2,4-adípico y trimetil-2,4,4-adípico, ácido tereftálico y ácidos de doble enlace etilénico como, por ejemplo, ácido acrílico, metacrílico e itacónico.

Las alcanosultonas utilizadas en la alquilación son preferiblemente la propano- o la butanosultona y las sales de los agentes de alquilación son preferiblemente sales de sodio o de potasio.

(4) Polímeros que llevan unidades zwitteriónicas de fórmula:



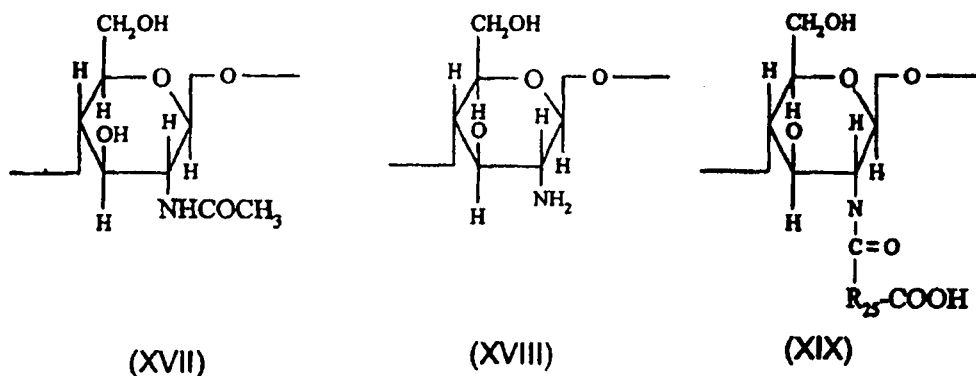
donde R₂₀ representa un grupo insaturado polimerizable, tal como un grupo acrilato, metacrilato, acrilamida o metacrilamida; y y y z representan un número entero de 1 a 3; R₂₁ y R₂₂ representan un átomo de hidrógeno, metilo, etilo o

propilo; R_{23} y R_{24} representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, de tal forma que la suma de los átomos de carbono en R_{23} y R_{24} no pase de 10.

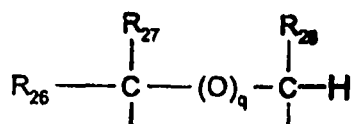
Los polímeros que contienen tales unidades pueden igualmente llevar unidades derivadas de monómeros no zwitteriónicos, tales como acrilato o metacrilato de dimetilo o dietilaminoetilo, o alquilacrilatos o metacrilatos, acrilamidas o metacrilamidas o acetato de vinilo.

A modo de ejemplo, se pueden citar el copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de dimetilcarboximetilamonoetilo, tal como el producto vendido bajo la denominación DIAFORMER® Z301 por la sociedad SANDOZ.

(5) Polímeros derivados de quitosano que llevan unidades monoméricas que responden a las fórmulas (XVII), (XVIII) y (XIX) siguientes:



estando presente la unidad (XVII) en proporciones del 0 al 30%, la unidad (XVIII) en proporciones del 5 al 50% y la unidad (XIX) en proporciones del 30 al 90%, entendiéndose que, en esta unidad (XIX), R_{25} representa un radical de fórmula:



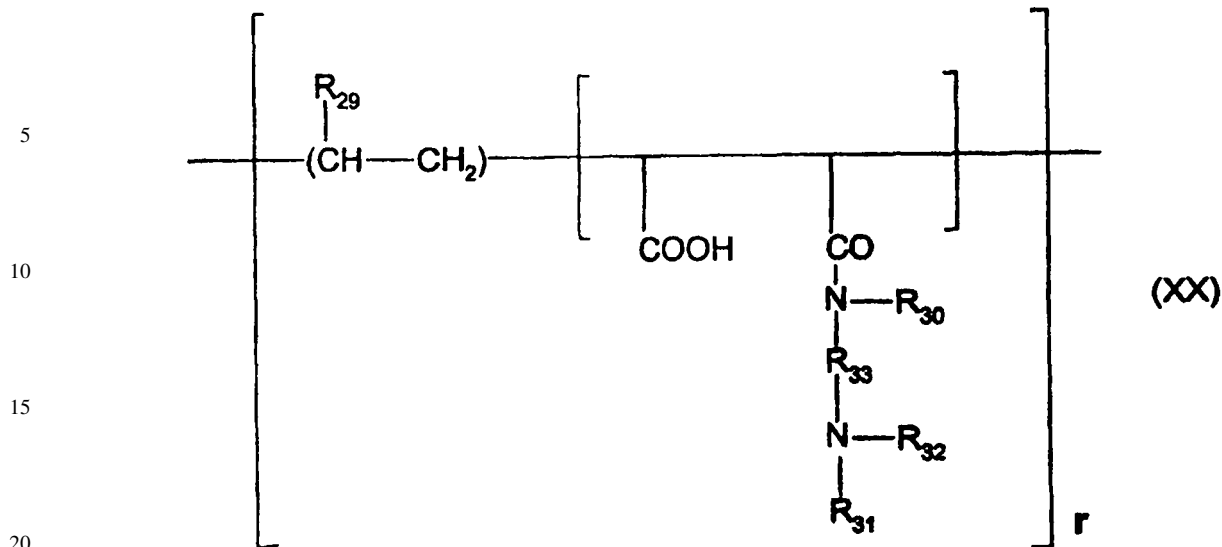
donde q representa 0 ó 1;

si $q=0$, R_{26} , R_{27} y R_{28} , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un resto metilo, hidroxilo, acetoxi o amino, un resto monoalquilamina o un resto dialquilamina eventualmente interrumpidos por uno o varios átomos de nitrógeno y/o eventualmente substituidos por uno o varios grupos amina, hidroxilo, carboxilo, alquiltío, sulfónico, un resto alquiltío cuyo grupo alquilo lleva un resto amino, siendo uno al menos de los radicales R_{26} , R_{27} y R_{28} en este caso un átomo de hidrógeno, o

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

(6) Polímeros derivados de la N-carboxialquilación de quitosano, como el N-carboximetilquitosano o el N-carboxibutilquitosano, vendido bajo la denominación "EVALSAN®" por la sociedad JAN DEKKER.

(7) Polímeros que responden a la fórmula general (XX), tales como los descritos, por ejemplo, en la patente francesa 1.400.366:



donde R_{29} representa un átomo de hidrógeno, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ o fenilo; R_{30} representa hidrógeno o un radical alquilo inferior, tal como metilo o etilo; R_{31} representa hidrógeno o un radical alquilo inferior, tal como metilo o etilo; R_{32} representa un radical alquilo inferior, tal como metilo o etilo o un radical que responde a la fórmula: $-\text{R}_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})_2$, representando R_{33} un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ y teniendo R_{31} los significados mencionados anteriormente, así como los homólogos superiores de estos radicales y que contienen hasta 6 átomos de carbono;

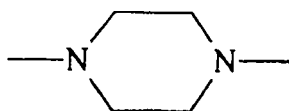
r es tal que el peso molecular esté comprendido entre 500 y 6.000.000 y preferiblemente entre 1.000 y 1.000.000.

(8) Polímeros anfotéricos de tipo $-\text{D}-\text{X}-\text{D}-\text{X}-$, seleccionados entre:

a) polímeros obtenidos por acción del ácido cloroacético o del cloroacetato de sodio sobre compuestos que llevan al menos una unidad de fórmula:



donde D representa un radical

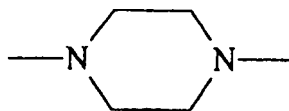


y X representa el símbolo E o E'; E o E' son idénticos o diferentes y representan un radical bivalente, que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada de hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, no substituido o substituido por grupos hidroxilo, y que puede llevar además átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre y de 1 a 3 anillos aromáticos y/o heterocíclicos, estando presentes los átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre en forma de grupos éter, tioéter, sulfóxido, sulfona, sulfonio, alquilamina, alquenilamina, grupos hidroxilo, bencilamina, óxido de amina, amonio cuaternario, amida, imida, alcohol, éster y/o uretano;

b) polímeros de fórmula



donde D representa un radical



y X representa el símbolo E o E' y al menos una vez E', teniendo E el significado indicado anteriormente y E' es un radical bivalente, que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada de hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, substituido o no por uno o varios grupos hidroxilo, y que lleva uno o varios átomos de nitrógeno, estando substituido el átomo de nitrógeno por una cadena de alquilo interrumpida eventualmente por un átomo de oxígeno y que lleva obligatoriamente una o varias funciones carboxilo o una o varias funciones hidroxilo y betainizadas por reacción con ácido cloroacético o cloroacetato de sodio.

(9) Copolímeros de alquil(C₁-C₅) vinil éter/-anhídrido maleico modificado parcialmente por semi-amidación con una N,N-dialquilaminoalquilamina, tal como N,N-dimetilaminopropilamina, o por semiesterificación con una N,N-dialcanolamina. Estos copolímeros pueden también llevar otros comonómeros vinílicos, tales como vinilcaprolactama.

Los polímeros anfotéricos particularmente preferidos según la invención son los de la familia (1).

15 *Polímeros asociativos utilizables según la invención*

Los polímeros asociativos son polímeros hidrosolubles capaces, en un medio acuoso, de asociarse reversiblemente entre sí o con otras moléculas.

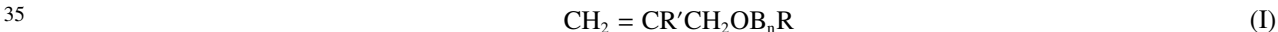
20 Su estructura química comprende zonas hidrófilas y zonas hidrófobas caracterizadas por al menos una cadena grasa.

Los polímeros asociativos según la invención pueden ser de tipo aniónico, catiónico, anfotérico y preferiblemente no iónico o catiónico.

25 *Polímeros asociativos de tipo aniónico*

Se pueden citar entre ellos:

30 - (I) Los que llevan al menos una unidad hidrófila y al menos una unidad éter de alilo de cadena grasa, más particularmente aquéllos cuya unidad hidrófila está constituida por un monómero aniónico insaturado etilénico, más particularmente aún por un ácido carboxílico vinílico y muy en particular por un ácido acrílico o un ácido metacrílico o sus mezclas, y cuya unidad éter de alilo de cadena grasa corresponde al monómero de la fórmula (I) siguiente:



donde R' representa H o CH₃, B representa el radical etilenoxi, n es nulo o representa un número entero de 1 a 100, R representa un radical hidrocarbonado seleccionado entre los radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquil-arilo o cicloalquilo de 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 24 y más particularmente aún de 12 a 18 átomos de carbono. Una unidad de fórmula (I) más particularmente preferida es una unidad en la cual R' representa H, n es igual a 10 y R representa un radical estearilo (C₁₈).

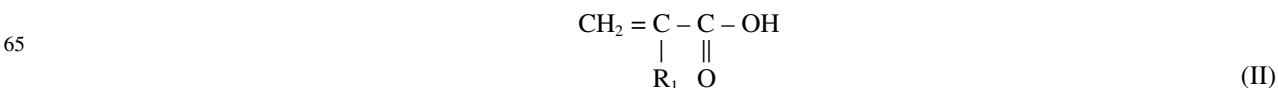
45 Se describen y preparan polímeros asociativos aniónicos de este tipo, según un procedimiento de polimerización en emulsión, en la patente EP-0.216.479.

Entre estos polímeros asociativos aniónicos, se prefieren en particular según la invención los polímeros formados a partir de un 20 a un 60% en peso de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, de un 5 a un 60% en peso de (met)acrilatos de alquilo inferior, de un 2 a un 50% en peso de éter de alilo de cadena grasa de fórmula (I) y de un 0 a un 1% en peso de un agente entrecruzante que es un monómero insaturado polietilénico copolimerizable conocido, como el ftalato de dialilo, el (met)acrilato de alilo, el divinilbenceno, el dimetacrilato de (poli)etilenglicol y la metilenbisacrilamida.

Entre estos últimos, se prefieren muy en particular los terpolímeros entrecruzados de ácido metacrílico, acrilato de etilo y polietilenglicol (10 OE) éter de alcohol estearílico (Steareth 10), especialmente los vendidos por la sociedad 55 ALLIED COLLOIDS bajo las denominaciones SALCARE SC 80® y SALCARE SC90®, que son emulsiones acuosas al 30% de un terpolímero entrecruzado de ácido metacrílico, acrilato de etilo y steareth 10 alil éter (40/50/10).

- (II) Los que llevan al menos una unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico y al menos una unidad hidrofóbica de tipo éster de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado.

60 Preferiblemente, estos polímeros son seleccionados entre aquéllos cuya unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico corresponde al monómero de la fórmula (II) siguiente:



ES 2 272 819 T3

donde R_1 representa H o CH_3 o C_2H_5 , es decir, unidades de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido etacrílico, y cuya unidad hidrofóbica de tipo éster de alquilo (C_{10} - C_{30}) de ácido carboxílico insaturado corresponde al monómero de la fórmula (III) siguiente):



donde R_2 representa H o CH_3 o C_2H_5 , es decir, unidades de acrilato, metacrilato o etacrilato, y preferiblemente H (unidades de acrilato) o CH_3 (unidades de metacrilato), representando R_3 un radical alquilo C_{10} - C_{30} y preferiblemente C_{12} - C_{22} .

Ésteres de alquilo (C_{10} - C_{30}) de ácidos carboxílicos insaturados según la invención incluyen, por ejemplo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de dodecilo y los correspondientes metacrilatos, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de decilo, metacrilato de isodecilo y metacrilato de dodecilo.

Se describen y preparan polímeros aniónicos de este tipo, por ejemplo, según las patentes EE.UU. 3.915.921 y EE.UU. 4.509.949.

Entre este tipo de polímeros asociativos aniónicos, se utilizarán más en particular polímeros formados a partir de una mezcla de monómeros consistente en:

- (i) esencialmente ácido acrílico;
- (ii) un éster de la fórmula (III) descrita anteriormente y donde R_2 representa H o CH_3 , representando R_3 un radical alquilo de 12 a 22 átomos de carbono, y
- (iii) un agente entrecruzante, que es un monómero insaturado polietilénico copolimerizable conocido, como el ftalato de dialilo, el (met)acrilato de alilo, el divinilbenceno, el dimetacrilato de (poli)etilenglicol y la metilenbisacrilamida.

Entre este tipo de polímeros asociativos aniónicos, se utilizarán más particularmente los constituidos por un 95 a un 60% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), un 4 a un 40% en peso de acrilato de alquilo C_{10} - C_{30} (unidad hidrofóbica) y un 0 a un 6% en peso de monómero polimerizable entrecruzante, o los constituidos por un 98 a un 96% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), un 1 a un 4% en peso de acrilato de alquilo C_{10} - C_{30} (unidad hidrofóbica) y un 0,1 a un 0,6% en peso de monómero polimerizable entrecruzante tal como los descritos anteriormente.

Entre dichos polímeros citados anteriormente, se prefieren muy en particular según la presente invención los productos vendidos por la sociedad GOODRICH bajo las denominaciones comerciales PEMULEN TR1[®], PEMULEN TR2[®] y CARBOPOL 1382[®], y aún más preferiblemente PEMULEN TR1[®], y el producto vendido por la sociedad S.E.P.I.C. bajo la denominación COATEX SX[®].

- (III) los terpolímeros de anhídrido maleico/ α -olefina C_{30} - C_{38} /maleato de alquilo, tales como el producto (copolímero de anhídrido maleico/ α -olefina C_{30} - C_{38} /maleato de isopropilo) vendido bajo la denominación PERFORMA V 1608[®] por la sociedad NEWPHASE TECHNOLOGIES.

- (IV) los terpolímeros acrílicos consistentes en:

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

tales como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0.173.109 y más particularmente el descrito en el ejemplo 3, a saber, un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de metilo/dimetilmetaisopropenilbencilisocianato de alcohol behénico etoxilado (40 OE) en dispersión acuosa al 25%.

- (V) los copolímeros que llevan entre sus monómeros un ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica y un éster de ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica y de un alcohol graso oxialquileno.

Preferiblemente, estos compuestos contienen igualmente como monómero un éster de ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica y de alcohol C_1 - C_4 .

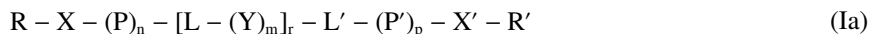
ES 2 272 819 T3

A modo de ejemplo de este tipo de compuesto, se puede citar el ACULYN 22® vendido por la sociedad ROHM y HAAS, que es un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo/metacrilato de estearilo oxialquilinado.

Polímeros asociativos de tipo catiónico

Se pueden citar entre ellos:

(I) Los poliuretanos asociativos catiónicos cuya familia ha sido descrita por la solicitante en la solicitud de patente francesa N° 0009609; puede ser representada por la fórmula general (Ia) siguiente:



donde:

R y R', idénticos o diferentes, representan un grupo hidrofóbico o un átomo de hidrógeno;

X y X', idénticos o diferentes, representan un grupo que tiene una función amina que lleva o no un grupo hidrofóbico, o también el grupo L';

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

P y P', idénticos o diferentes, representan un grupo que tiene una función amina portadora o no de un grupo hidrofóbico;

Y representa un grupo hidrofílico;

r es un número entero de entre 1 y 100, preferiblemente de entre 1 y 50 y, en particular, de entre 1 y 25;

n, m y p valen cada uno independientemente de los demás entre 0 y 1.000;

conteniendo la molécula al menos una función amina protonada o cuaternizada y al menos un grupo hidrofóbico.

En un modo de realización preferido de estos poliuretanos, los únicos grupos hidrofóbicos son los grupos R y R' en los extremos de la cadena.

Una familia preferida de poliuretanos asociativos catiónicos es la correspondiente a la fórmula (Ia) descrita anteriormente y en la cual:

R y R' representan ambos independientemente un grupo hidrofóbico;

X y X' representan cada uno un grupo L'',

n y p valen entre 1 y 1.000 y

L, L', L'', P, P', Y y m tienen el significado indicado anteriormente.

Otra familia preferida de poliuretanos asociativos catiónicos es la correspondiente a la fórmula (Ia) anterior, en la cual:

R y R' representan los dos independientemente un grupo hidrofóbico; X y X' representan cada uno un grupo L''; n y p valen 0, y L, L', L'', Y y m tienen el significado dado anteriormente.

El hecho de que n y p valgan 0 significa que estos polímeros no llevan unidades derivadas de un monómero con función amina, incorporado en el polímero en la policondensación. Las funciones amina protonadas de estos poliuretanos resultan de la hidrólisis de funciones isocianato en exceso en el extremo de la cadena, seguida de alquilación de las funciones amina primaria formadas por agentes de alquilación con grupo hidrofóbico, es decir, compuestos de tipo RQ o R'Q en donde R y R' son tal como se ha definido anteriormente y Q representa un grupo saliente, tal como un haluro, un sulfato, etc.

Aún otra familia preferida de poliuretanos asociativos catiónicos es la correspondiente a la fórmula (Ia) anterior, donde:

R y R' representan los dos independientemente un grupo hidrofóbico;

X y X' representan los dos independientemente un grupo que lleva una amina cuaternaria;

n y p valen cero, y

L, L', Y y m tienen el significado indicado anteriormente.

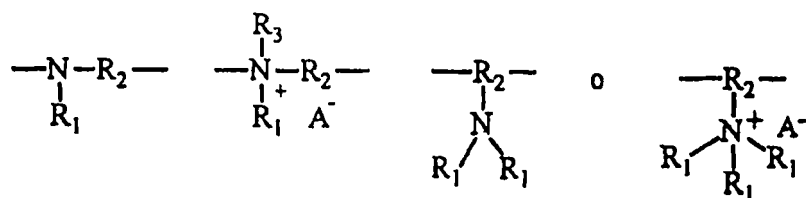
La masa molecular media numérica de los poliuretanos asociativos catiónicos está comprendida preferiblemente entre 400 y 500.000, en particular entre 1.000 y 400.000, y de forma ideal entre 1.000 y 300.000.

Por grupo hidrofóbico se entiende un radical o polímero de cadena hidrocarbonada, saturada o no, lineal o ramificada, que puede contener uno o varios heteroátomos tales como P, O, N o S o un radical de cadena perfluorada o siliconada. Cuando representa un radical hidrocarbonado, el grupo hidrofóbico lleva al menos 10 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 30 átomos de carbono, en particular de 12 a 30 átomos de carbono y más preferiblemente de 18 a 30 átomos de carbono.

Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado proviene de un compuesto monofuncional.

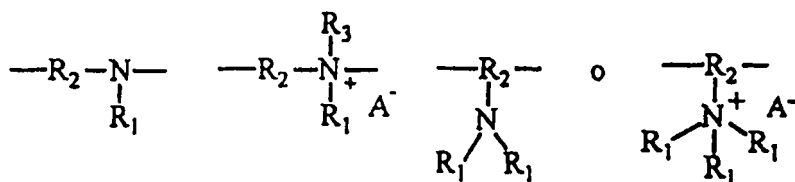
A modo de ejemplo, el grupo hidrofóbico puede proceder de un alcohol graso, tal como alcohol estearílico, alcohol dodecílico o alcohol decílico. Puede también representar un polímero hidrocarbonado, tal como, por ejemplo, polibutadieno.

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



para X

para X'



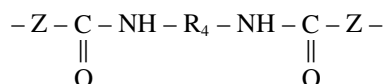
donde:

R₂ representa un radical alquileo de 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, que lleva o no un anillo saturado o insaturado, o un radical arileno, pudiendo estar uno o varios de los átomos de carbono substituidos por un heteroátomo seleccionado entre N, S, O o P;

R₁ y R₃, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo o alquenilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado o un radical arilo, pudiendo estar substituido al menos uno de los átomos de carbono por un heteroátomo elegido entre N, S, O o P, y

A⁻ es un contraión fisiológicamente aceptable.

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

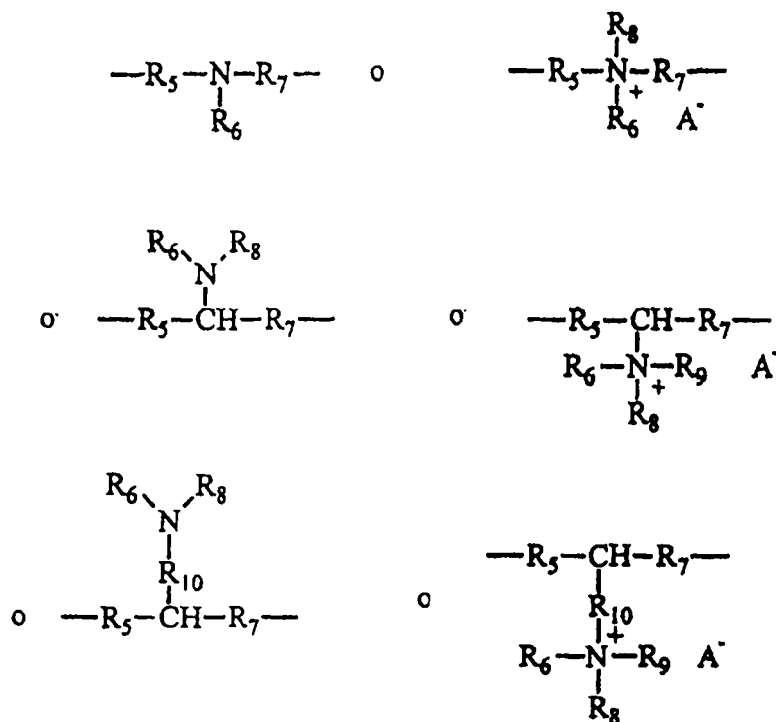


donde:

Z representa -O-, -S- o -NH- y

R₄ representa un radical alquileo de 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, que tiene o no un anillo saturado o insaturado, o un radical arileno, pudiendo estar uno o varios de los átomos de carbono substituidos por un heteroátomo seleccionado entre N, S, O y P.

Los grupos P y P' que llevan una función amina pueden representar al menos una de las fórmulas siguientes:



donde:

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

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

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

A⁻ es un contraión fisiológicamente aceptable.

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

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

Quando se trata, según un modo preferido de realización de la invención, de un polímero hidrofílico, se pueden citar a modo de ejemplo los poliéteres, los poliésteres sulfonados, las poliamidas sulfonadas o una mezcla de estos polímeros. Preferiblemente, el compuesto hidrofílico es un poliéter y especialmente un poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).

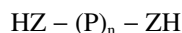
Los poliuretanos asociativos catiónicos de fórmula (Ia) según la invención se forman a partir de diisocianatos y de diferentes compuestos que poseen funciones de hidrógeno lábil. Las funciones de hidrógeno lábil pueden ser funciones alcohol, amina primaria o secundaria o tiol que den, después de reaccionar con las funciones diisocianato, respectivamente, de los poliuretanos, de las poliureas y de las politioureas. El término "poliuretanos" de la presente invención engloba estos tres tipos de polímeros, a saber, los poliuretanos propiamente dichos, las poliureas y las politioureas, así como copolímeros de éstos.

Un primer tipo de compuestos que entran en la preparación del poliuretano de fórmula (Ia) es un compuesto que lleva al menos una unidad con función amina. Este compuesto puede ser multifuncional, pero preferiblemente el compuesto es difuncional, es decir que, según un modo preferido de realización, este compuesto lleva dos átomos de hidrógeno lábil llevados, por ejemplo, por una función hidroxilo, amina primaria, amina secundaria o tiol. Se puede utilizar también una mezcla de compuestos multifuncionales y difuncionales en la cual el porcentaje de compuestos multifuncionales sea débil.

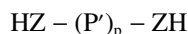
Como se ha indicado antes, este compuesto puede llevar más de una unidad con función amina. Se trata entonces de un polímero que lleva una repetición de la unidad con función amina.

ES 2 272 819 T3

Este tipo de compuestos puede ser representado por una de las fórmulas siguientes:



o



donde Z, P, P', n y p son como se ha definido antes.

A modo de ejemplo de compuesto con función amina, se puede citar la N-metildietanolamina, la N-terc-butildietanolamina y la N-sulfoetildietanolamina.

El segundo compuesto que entra en la preparación del poliuretano de fórmula (Ia) es un diisocianato correspondiente a la fórmula:



donde R₄ se ha definido antes.

A modo de ejemplo, se puede citar el diisocianato de metilendifenilo, el diisocianato de metilenciclohexano, el diisocianato de isoforona, el diisocianato de tolueno, el diisocianato de naftaleno, el diisocianato de butano y el diisocianato de hexano.

Un tercer compuesto que entra en la preparación del poliuretano de fórmula (Ia) es un compuesto hidrofóbico destinado a formar los grupos hidrofóbicos terminales del polímero de fórmula (Ia).

Este compuesto está constituido por un grupo hidrofóbico y una función con hidrógeno lábil, por ejemplo una función hidroxilo, amina primaria o secundaria o tiol. A modo de ejemplo, este compuesto puede ser un alcohol graso, tal como, en particular, alcohol estearílico, alcohol dodecílico o alcohol decílico. Cuando este compuesto lleva una cadena polimérica, puede tratarse, por ejemplo, de polibutadieno hidroxilado α -hidroxilo.

El grupo hidrofóbico del poliuretano de fórmula (Ia) puede también resultar de la reacción de cuaternización de la amina terciaria del compuesto que lleva al menos una unidad de amina terciaria. Así, el grupo hidrofóbico es introducido por el agente cuaternizante. Este agente cuaternizante es un compuesto de tipo RQ o R'Q, en el cual R y R' son tales como los definidos anteriormente y Q representa un grupo saliente, tal como un haluro, un sulfato, etc.

El poliuretano asociativo catiónico puede además incluir una secuencia hidrofílica. Esta secuencia es aportada por un cuarto tipo de compuesto que entre en la preparación del polímero. Este compuesto puede ser multifuncional. Es preferiblemente difuncional. Se puede también tener una mezcla en la que el porcentaje en compuesto multifuncional sea débil.

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

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

Cuando se trata de un polímero hidrofílico, se pueden citar, a modo de ejemplo, los poliéteres, los poliésteres sulfonados, las poliamidas sulfonadas o una mezcla de estos polímeros. Preferiblemente, el compuesto hidrofílico es un poliéter y, en particular, un poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).

El grupo hidrofílico representado como Y en la fórmula (Ia) es facultativo. En efecto, las unidades con función amina cuaternaria o protonada pueden ser suficientes para aportar la solubilidad o la hidrodispersibilidad necesaria para este tipo de polímero en una solución acuosa.

Aunque la presencia de un grupo Y hidrofílico sea facultativa, se prefieren, sin embargo, poliuretanos asociativos catiónicos que lleven tal grupo.

- (II) Los derivados de celulosa cuaternizada y los poliacrilatos con grupos laterales aminados no cíclicos.

Los derivados de celulosa cuaternizada son, en particular:

- las celulosas cuaternizadas modificadas por grupos que llevan al menos una cadena grasa, tales como los grupos alquilo, arilalquilo y alquilarilo de al menos 8 átomos de carbono, o mezclas de éstos;

- las hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por grupos que llevan al menos una cadena grasa, tales como grupos alquilo, arilalquilo y alquilarilo de al menos 8 átomos de carbono, o mezclas de éstos.

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

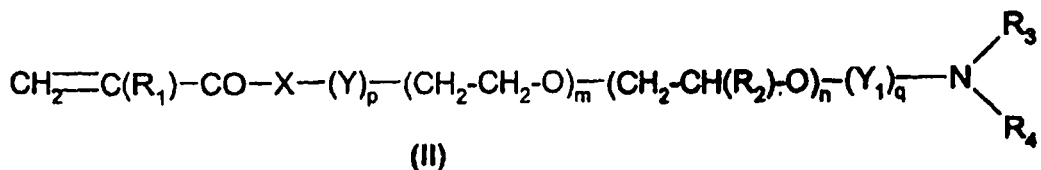
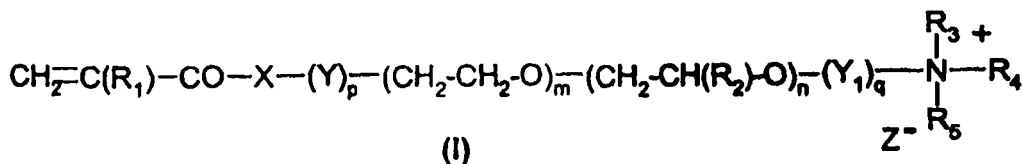
Se pueden indicar como ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas de cadenas grasas C₈-C₃₀ los productos QUATRISOFT LM 200®, QUATRISOFT LM-X 529-18-A®, QUATRISOFT LM-X 529-18B® (alquilo C₁₂) y QUATRISOFT LM-X 529-8® (alquilo C₁₈), comercializados por la sociedad AMERCHOL, y los productos CRODACL QM®, CRODACL QL® (alquilo C₁₂) y CRODACL QS® (alquilo C₁₈), comercializados por la sociedad CRODA;

- (III) Las polivinillactamas catiónicas cuya familia ha sido descrita por la solicitante en la solicitud de patente francesa N° 0101106.

Dichos polímeros comprenden:

-a) al menos un monómero de tipo vinillactama o alquilvinillactama;

-b) al menos un monómero de las estructuras (I) o (II) siguientes:



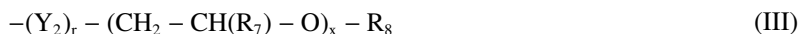
donde:

X representa un átomo de oxígeno o un radical NR₆;

R₁ y R₆ representan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₅;

R₂ representa un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₄;

R₃, R₄ y R₅ representan, independientemente los unos de los otros, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₃₀ o un radical de fórmula (III):



Y, Y₁ e Y₂ representan, independientemente los unos de los otros, un radical alquileno lineal o ramificado C₂-C₁₆;

R₇ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₄ o un radical hidroxialquilo lineal o ramificado C₁-C₄;

R₈ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₃₀;

p, q y r representan, independientemente los unos de los otros, ya sea el valor cero, ya sea el valor 1;

m y n representan, independientemente el uno del otro, un número entero de 0 a 100;

x representa un número entero de 1 a 100, y

Z representa un anión de ácido orgánico o mineral,

con la condición de que:

- uno al menos de los sustituyentes R₃, R₄, R₅ o R₈ represente un radical alquilo lineal o ramificado C₉-C₃₀;
- si m o n son diferentes de cero, entonces q sea igual a 1, y
- si m o n son iguales a cero, entonces p o q sean iguales a 0.

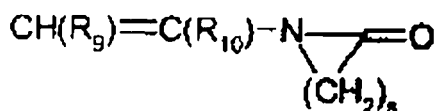
Los polímeros poli(vinillactama) catiónicos según la invención pueden estar entrecruzados o no entrecruzados y pueden también ser polímeros de bloques.

Preferiblemente, el contraión Z^{-} de los monómeros de fórmula (I) es seleccionado entre los iones haluro, los iones fosfato, el ion metosulfato y el ion tosilato.

Preferiblemente, R₃, R₄ y R₅ representan, independientemente los unos de los otros, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₃₀.

Más preferiblemente, el monómero b) es un monómero de fórmula (I) para el cual, aún más preferiblemente, m y n son iguales a cero.

El monómero de vinillactama o alquilvinillactama es preferiblemente un compuesto de estructura (IV):



(IV)

donde:

s representa un número entero de 3 a 6,

R₉ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₅ y

R₁₀ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₅,

con la condición de que al menos uno de los radicales R_9 y R_{10} represente un átomo de hidrógeno.

Aún más preferiblemente, el monómero (IV) es vinilpirrolidona.

Los polímeros poli(vinillactama) catiónicos según la invención pueden también contener uno o varios monómeros suplementarios, preferiblemente catiónicos o no iónicos.

A modo de compuestos más particularmente preferidos según la invención, se pueden citar los terpolímeros siguientes, que comprenden al menos:

a) un monómero de fórmula (IV);

b) un monómero de fórmula (I) donde $p=1$, $q=0$, R_3 y R_4 representan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_5 y R_5 representa un radical alquilo C_9-C_{24} , y

c) un monómero de fórmula (II) donde R₃ y R₄ representan independientemente el uno del otro un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₅.

Aún más preferiblemente, se utilizan terpolímeros que contienen, en peso, un 40 a un 95% de monómero (a), un 0,1 a un 55% de monómero (c) y un 0,25 a un 50% de monómero (b).

Dichos polímeros están descritos en la solicitud de patente WO-00/68282, cuyo contenido forma parte integrante de la invención.

Como polímeros poli(vinillactama) catiónicos según la invención se utilizan especialmente los terpolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/tosilato de dodecildimetilmetacrilamidopropilamonio, los terpolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil-metacrilamida/tosilato de cocoildimetilmetacrilamidopropilamonio o los

terpolímeros de vinilpirrolidona/dimetil-aminopropilmetacrilamida/tosilato o cloruro de laurildi-metilmetacrilamido-propilamonio.

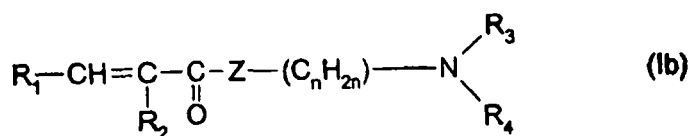
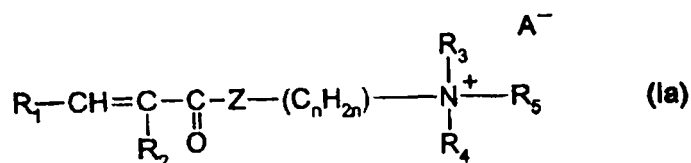
La masa molecular ponderal de los polímeros de poli(vinillactama) catiónicos según la presente invención está preferiblemente comprendida entre 500 y 20.000.000. Está más particularmente comprendida entre 200.000 y 2.000.000 y aún más preferiblemente comprendida entre 400.000 y 800.000.

Polímeros asociativos anfotéricos

Son seleccionados preferiblemente entre los que llevan al menos una unidad catiónica no cíclica. Más particularmente aún, se prefieren los preparados a partir de, o que contienen, de un 1 a un 20% molar de monómero que tiene una cadena grasa, preferiblemente de un 1,5 a un 15% molar y más particularmente aún un de 1,5 a un 6% molar, con respecto al número total de moles de monómeros.

Los polímeros asociativos anfotéricos preferidos según la invención comprenden, o son preparados copolimerizando:

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



donde:

R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo;

R_3 , R_4 y R_5 , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de carbono;

Z representa un grupo NH o un átomo de oxígeno;

n es un número entero de 2 a 5;

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

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



donde R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, y

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



donde R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, X representa un átomo de oxígeno o de nitrógeno y R_8 representa un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de carbono,

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

Los monómeros de fórmula (Ia) y (Ib) de la presente invención son seleccionados preferiblemente entre el grupo constituido por:

- metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo;

- metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo;
- metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dimetilaminopropilo, y
- dimetilaminopropilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida;

estando estos monómeros eventualmente cuaternizados, por ejemplo por un haluro de alquilo C_1-C_4 o un sulfato de dialquilo C_1-C_4 .

Más concretamente, el monómero de fórmula (Ia) es seleccionado entre cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio.

Los monómeros de fórmula (II) de la presente invención son seleccionados preferiblemente entre el grupo constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido 2-metilcrotonico. Más particularmente, el monómero de fórmula (II) es el ácido acrílico.

Los monómeros de fórmula (III) de la presente invención son seleccionados preferiblemente entre el grupo constituido por acrilatos o metacrilatos de alquilo $C_{12}-C_{22}$ y más particularmente $C_{16}-C_{18}$.

Los monómeros que constituyen los polímeros anfotéricos de cadena grasa de la invención están ya preferiblemente neutralizados y/o cuaternizados.

La razón del número de cargas catiónicas/cargas aniónicas es preferiblemente igual a aproximadamente 1.

Los polímeros asociativos anfotéricos según la invención contienen preferiblemente de un 1 a un 10% molar del monómero que tiene una cadena grasa (monómero de fórmula (Ia), (Ib) o (III)), y preferiblemente de un 1,5 a un 6% molar.

Los pesos moleculares medios ponderales de los polímeros asociativos anfotéricos según la invención pueden variar entre 500 y 50.000.000 y están preferiblemente comprendidos entre 10.000 y 5.000.000.

Los polímeros asociativos anfotéricos según la invención pueden también contener otros monómeros, tales como monómeros no iónicos y, en particular, tales como los acrilatos o metacrilatos de alquilo C_1-C_4 .

Se describen y preparan polímeros asociativos anfotéricos según la invención, por ejemplo, en la solicitud de patente WO9844012.

Entre los polímeros asociativos anfotéricos según la invención, se prefieren los terpolímeros de ácido acrílico/cloruro de (met)acrilamidopropiltrimetilamonio/metacrilato de estearilo.

Polímeros asociativos de tipo no iónico

Según la invención, son seleccionados preferiblemente entre:

(1) Las celulosas modificadas por grupos que tienen al menos una cadena grasa; se pueden citar a modo de ejemplo:

- las hidroxietilcelulosas modificadas por grupos que tienen al menos una cadena grasa, tales como grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo o sus mezclas, y donde los grupos alquilo son preferiblemente C_8-C_{22} , como el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS[®] (alquilos C_{16}) vendido por la Sociedad AQUALON, o el producto BERMOCOLL EHM 100[®] vendido por la Sociedad BEROL NOBEL;
- las modificadas por grupos polialquilenglicol alquilfenol éter, tales como el producto AMERCELL POLYMER HM-1500[®] (polietilenglicol (15) nonilfenol éter) vendido por la Sociedad AMERCHOL.

(2) Los hidroxipropilguares modificados por grupos que llevan al menos una cadena grasa, tales como el producto ESAFLOR HM 22[®] (cadena de alquilo C_{22}) vendido por la Sociedad LAMBERTI, los productos RE210-18[®] (cadena de alquilo C_{14}) y RE205-1[®] (cadena de alquilo C_{20}) vendidos por la Sociedad RHODIA.

(3) Los copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrofóbicos de cadena grasa, entre los que se pueden citar, a modo de ejemplo:

- los productos ANTARON V216[®] o GANEX V216[®] (copolímeros de vinilpirrolidona/hexadeceno), vendidos por la sociedad I.S.P.;
- los productos ANTARON V220[®] o GANEX V220[®] (copolímeros de vinilpirrolidona/eicoseno), vendidos por la sociedad I.S.P.

-(4) Los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilo C_1 - C_6 y de monómeros anfífilos que tienen al menos una cadena grasa, tales como, por ejemplo, el copolímero de acrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietilenado vendido por la sociedad GOLDSCHMIDT bajo la denominación ANTIL 208®.

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

10 -(6) Los poliuretano poliéteres que tienen en su cadena a la vez secuencias hidrófilas de naturaleza más frecuentemente polioxietilénica y secuencias hidrófobas que pueden ser cadenas alifáticas solas y/o cadenas cicloalifáticas y/o aromáticas.

 -(7) Los polímeros con esqueleto de éter aminoplástico que poseen al menos una cadena grasa, tales como los compuestos PURE THIX® propuestos por la sociedad SUD-CHEMIE.

15 Preferiblemente, los poliéter poliuretanos tienen al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas de 6 a 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, pudiendo ser las cadenas hidrocarbonadas cadenas pendientes o cadenas en el extremo de la secuencia hidrófila. En particular, es posible prever una o varias cadenas pendientes. Además, el polímero puede tener una cadena hidrocarbonada en un extremo o en los dos extremos de una secuencia hidrófila.

20 Los poliéter poliuretanos pueden estar multisequenciados, en particular en forma de tribloque. Las secuencias hidrofóbicas pueden estar en cada extremo de la cadena (por ejemplo: copolímero de tribloques de secuencia central hidrófila) o repartidas a la vez en los extremos y en la cadena (copolímero multisequenciado, por ejemplo). Estos mismos polímeros pueden ser también de injerto o de estrella.

25 Los poliéter poliuretanos no iónicos de cadena grasa pueden ser copolímeros de tribloques cuya secuencia hidrófila es una cadena polioxietilénica que tiene 50 a 1.000 grupos oxietilénicos. Los poliéter poliuretanos no iónicos tienen una unión uretano entre las secuencias hidrófilas, de ahí el origen del nombre.

30 Por extensión, figuran también entre los poliéter poliuretanos no iónicos de cadena grasa aquéllos cuyas secuencias hidrófilas están unidas a las secuencias lipófilas por otras uniones químicas.

35 A modo de ejemplos de poliéter poliuretanos no iónicos de cadena grasa utilizables según la invención, se pueden utilizar también el Rhéolate 205® con función urea vendido por la sociedad RHEOX o también los Rhéolates® 208, 204 ó 212, así como el Acrysol RM 184®.

 También se puede citar el producto ELFACOS T210® de cadena de alquilo C_{12} - C_{14} y el producto ELFACOS T212® de cadena de alquilo C_{18} de la casa AKZO.

40 También se puede utilizar el producto DW 1206B® de la casa ROHM & HAAS de cadena alquilo C_{20} y con unión uretano, propuesto al 20% de materia seca en agua.

45 También se pueden utilizar soluciones o dispersiones de estos polímeros especialmente en agua o en medio hidroalcohólico. A modo de ejemplo de tales polímeros se pueden citar el Rhéolate® 255, el Rhéolate® 278 y el Rhéolate® 244 vendidos por la sociedad RHEOX. También se puede utilizar el producto DW 1206F y el DW 1206J propuestos por la sociedad ROHM & HAAS.

50 Los poliéter poliuretano utilizables según la invención son, en particular, los descritos en el artículo de G. Fonnum, J. Bakke y Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci. 271, 380-389 (1993).

 Más particularmente aún, según la invención, se prefiere utilizar un poliéter poliuretano susceptible de ser obtenido por policondensación de al menos tres compuestos que comprenden (i) al menos un polietilenglicol que tiene de 150 a 180 moles de óxido de etileno, (ii) alcohol estearílico o alcohol decílico y (iii) al menos un diisocianato.

55 Dichos poliéter poliuretanos son vendidos especialmente por la sociedad ROHM & HAAS bajo las denominaciones Aculyn 46® y Aculyn 44® [el ACULYN 46® es un policondensado de polietilenglicol de 150 ó 180 moles de óxido de etileno, alcohol estearílico y metilenbis(4-ciclohexilisocianato) (SMDI) al 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y de agua (81%); el ACULYN 44® es un policondensado de polietilenglicol de 150 a 180 moles de óxido de etileno, alcohol decílico y metilenbis(4-ciclohexilisocianato) (SMDI) al 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y de agua (26%)].

60 Los polímeros catiónicos, así como los polímeros anfotéricos, pueden representar aproximadamente de un 0,01% a un 10% en peso, preferiblemente de un 0,05% a un 5% en peso y aún más preferiblemente de un 0,1 a un 3% en peso del peso total de la composición.

 Los polímeros asociativos pueden representar aproximadamente de un 0,01 a un 10% del peso total de la composición y preferiblemente de un 0,1 a un 5% en peso del peso total de la composición.

Medio

El medio de la composición colorante apropiado para la tinción es preferiblemente un medio acuoso constituido por agua que puede incluir ventajosamente uno o varios solventes orgánicos aceptables en el plano cosmético, entre ellos más particularmente monoalcoholes o dioles, lineales o ramificados, preferiblemente saturados, que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, tales como el alcohol etílico, el alcohol isopropílico, el hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol), el neopentilglicol y el 3-metil-1,5-pentanodiol; alcoholes aromáticos, tales como el alcohol bencílico o el alcohol feniletílico; glicoles o éteres de glicol, tales como, por ejemplo, los éteres monometílico, monoetílico y monobutílico de etilenglicol, el propilenglicol o sus éteres, tales como, por ejemplo, el éter monometílico de propilenglicol, el butilenglicol y el dipropilenglicol; así como los éteres de alquilo (C_1 - C_4) de dietilenglicol, como, por ejemplo, el éter monoetílico o el éter monobutílico de dietilenglicol, solos o en mezcla.

Los solventes pueden entonces estar presentes, cada uno, en concentraciones comprendidas entre el 0,5 y el 20% en peso con respecto al peso total de la composición. Más particularmente, el contenido en solvente es de al menos el 2% en peso, preferiblemente de al menos el 5%, con respecto al peso total de la composición. Además, es preferiblemente inferior o igual al 20% en peso, ventajosamente inferior o igual al 15% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Otros adyuvantes

La composición colorante según la invención puede contener aún una cantidad eficaz de otros agentes, por lo demás anteriormente conocidos en coloración de oxidación, tales como diversos adyuvantes habituales, como secuestrantes, tales como el EDTA y el ácido etidróico, filtros UV, ceras, siliconas volátiles o no, cíclicas o lineales o ramificadas, organomodificadas (especialmente por grupos amina) o no, conservantes, ceramidas, pseudoceramidas, aceites vegetales, minerales o de síntesis, vitaminas o provitaminas como el pantenol, opacificantes, etc...

Según una característica de la invención, la invención puede incluir al menos un cuerpo graso, especialmente seleccionado entre los alcoholes grasos saturados, lineales o ramificados, que contienen al menos 10 átomos de carbono; los aceites o ceras saturados, de origen vegetal e hidrocarbonados. Ventajosamente, si están presentes tales compuestos, su contenido total es inferior o igual al 10% en peso de la composición.

Dicha composición puede también incluir agentes reductores o antioxidantes. Éstos pueden ser seleccionados, en particular, entre el sulfito de sodio, el ácido tioglicólico, el ácido tioláctico, el bisulfito de sodio, el ácido deshidroascórbico, la hidroquinona, la 2-metilhidroquinona, la terc-butilhidroquinona y el ácido homogentísico y están generalmente presentes en cantidades que van de aproximadamente el 0,05 al 3% en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición tintórea según la invención puede además incluir alcoholes grasos insaturados, tales como, por ejemplo, el alcohol oleico, en una proporción en peso que va del 0,5 al 15% con respecto al peso total de la composición tintórea.

Bien entendido, el experto en la técnica verá de seleccionar el o los compuestos eventuales complementarios antes mencionados de tal forma que las propiedades ventajosas ligadas intrínsecamente con la composición lista para su empleo según la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las asociaciones contempladas.

Según un modo de realización particular de la invención, la composición, antes de la mezcla con la composición oxidante, se presenta en forma de un líquido a 25°C y a presión atmosférica.

Preferiblemente, dicho líquido presenta una viscosidad de a lo sumo 150 cPs, medida con el reómetro RhéoStress 1, razón de cizalla de 200 s^{-1} a 25°C.

Oxidante

En la composición oxidante, el agente oxidante es seleccionado preferiblemente entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos o ferricianuros de metales alcalinos y las persales tales como los perboratos y los persulfatos. La utilización del peróxido de hidrógeno es particularmente preferida. Este agente oxidante está ventajosamente constituido por una solución de agua oxigenada cuyo título puede variar, más particularmente, de aproximadamente 1 a 40 volúmenes y aún más preferiblemente de aproximadamente 5 a 40.

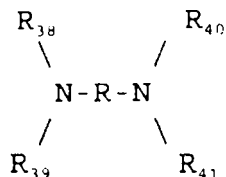
Se pueden utilizar también a modo de agente oxidante una o varias enzimas de oxidorreducción, tales como las lacasas, las peroxidasas y las oxidoreductasas de 2 electrones (tales como la uricasa), según sea el caso en presencia de su donador o cofactor respectivo.

El pH de la composición lista para su empleo y aplicada sobre las fibras queratínicas [composición resultante de la mezcla de la composición tintórea y de la composición oxidante] está generalmente comprendido entre los valores de 3 y 12, incluidos los límites. Está preferiblemente comprendido entre 8,5 y 11, incluidos los límites, y puede ser

ES 2 272 819 T3

ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes bien conocidos del estado de la técnica en tinción de las fibras queratínicas.

Entre los agentes alcalinizantes se pueden citar, a modo de ejemplo, el amoníaco, los carbonatos alcalinos, las alcanolaminas, tales como las mono-, di- y trietanolaminas, así como sus derivados, las hidroxialquilaminas y las etilendiaminas oxietilenadas y/u oxipropilenadas, los hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de la fórmula siguiente:



donde R es un resto de propileno eventualmente substituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₄; R₃₈, R₃₉, R₄₀ y R₄₁, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.

Los agentes acidificantes son clásicamente, a modo de ejemplo, ácidos minerales u orgánicos, como el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico, ácidos carboxílicos como el ácido tartárico, el ácido cítrico y el ácido láctico o ácidos sulfónicos.

El procedimiento de tinción según la invención consiste preferiblemente en aplicar la composición lista para su empleo, realizada extemporáneamente en el momento de su empleo a partir de las composiciones colorante y oxidante antes descritas, sobre las fibras queratínicas secas o húmedas y en dejarla actuar durante un tiempo de reposo que varía, preferiblemente, de 1 a 60 minutos aproximadamente y más preferiblemente de 10 a 45 minutos aproximadamente, aclarar las fibras, lavarlas luego eventualmente con champú, aclararlas después de nuevo y secarlas.

Se indica a continuación un ejemplo concreto ilustrativo de la invención, sin por ello presentar un carácter limitativo.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 272 819 T3

Ejemplo

Se preparó la composición de tinción siguiente:

5 Composición colorante

(expresada en gramos de materia activa)

10	Ácido lauril éter carboxílico 4,5 OE (Akypo® RLM 45, vendido por CHEM Y)	7
15	Alcohol láurico 2 OE (Dehydol® LS-2-DEO-N, vendido por COGNIS)	4
20	Alcohol decílico 5 OE (Emplan® KA-5/90-FL, vendido por ALBRIGHT & WILSON)	8
	Alcohol oleico	3
25	Amida de ácidos grasos de colza con 4 moles de óxido de etileno (Aminol®N, vendida por CHEM Y)	7
30	Polimero asociativo no iónico (Dapral® T212, vendido por AKZO)	1
	Monoetanolamina	2
35	Polyquaternium 6 (Merquat® 100, vendido por CALGON)	1,5
	Etanol	11
40	Propilenglicol	5
	Dipropilenglicol	5
45	1,3-Dihidroxibenceno (resorcinol)	0,3
	Parafenilendiamina	0,3
	Reductores, antioxidantes	c.s.
50	Secuestrante	c.s.
	Perfume	c.s.
	Amoníaco (al 20,5% en amoníaco)	1,6
55	Agua desmineralizada c.s.p	100

60 Se mezcló la composición colorante, en el momento de su empleo, en un tazón de plástico y durante 2 minutos con una composición oxidante con una titulación de 20 volúmenes de agua oxigenada a razón de 1 parte de composición colorante por 1,5 partes de composición oxidante.

Se aplicó la mezcla obtenida sobre mechones de cabellos con un 90% de blancos y se dejó reposar durante 30 minutos.

65 Se aclararon entonces los mechones con agua, se lavaron con champú, se aclararon de nuevo con agua, se secaron después y se desenredaron.

ES 2 272 819 T3

Se obtuvo entonces una tonalidad marrón verdosa.

Ejemplo 2

Se prepararon las composiciones de tinción siguientes:

Composiciones colorantes

(contenidos expresados en gramos de materia activa)

	Composición A Invención	Composición B Comparativa
Propilenglicol	5	5
Amida de ácidos de colza oxietilenada (4 OE)	7	3
Ácido lauril éter carboxí- lico (4,5 OE)	4,5	4,5
Alcohol decílico oxietile- nado (3 OE)	8,0	8,0
Alcohol oleico	1	1
Alcohol láurico oxietilena- do (2 OE)	4	4
Diuretano (HMDI) de alcoh- les C16/C18) oxietilenados (66 OE) y oxipropilenados (14 OP)	0,1	0,1
1,3-Dihidroxibenceno (re- sorcinol)	0,3	0,3

ES 2 272 819 T3

	1,4-Diaminobenceno	0,3	0,3
5	Monoetanolamina pura	2	2
	Ácido etilendiaminatetraacético	0,2	0,2
10	Acido eritórbito (o ácido D-isoascórbico)	0,31	0,31
15	Homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio en solución acuosa al 40%	1,5	1,5
	Perfume	0,95	0,95
20	Dipropilenglicol	5	5
	Tiolactato de amonio en solución acuosa al 58% (50% en ácido tioláctico)	0,8	0,8
25			
	Amoniaco (concentración de referencia al 20%)	8	8
30			
	Alcohol etílico de 96 grados desnaturalizado	11,0	11,0
35			
	Agua desionizada	Csp 100	Csp 100

Se mezcló la composición colorante, en el momento de su empleo, con una composición oxidante con una titulación de 20 volúmenes de agua oxigenada a razón de 1 parte de composición colorante por 1,5 partes de composición oxidante.

Se aplicó la mezcla obtenida en media cabeza a 10 modelos diferentes (una media cabeza con la composición A mezclada con la composición oxidante y la otra media cabeza con la composición B mezclada con la misma composición oxidante).

Se anotan entonces las diferencias de aplicación entre los 2 soportes en una escala del 1 al 5, y en particular:

- la adherencia en raíz (1: poco adherente - 5: muy adherente);
- la consistencia sobre la cabeza (1: poco espeso - 5: muy espeso);

En una media de 10 ensayos, habiéndose realizado la evaluación por un panel de expertos (cambiando el evaluador en cada ensayo), se obtienen los siguientes resultados:

Adherencia		Consistencia	
A	B	A	B
3,35	2,25	2,95	1,95

La composición A según la invención, que contiene un 7% de Aminol N, es mucho más adherente en las raíces y más consistente sobre la cabeza (desviaciones significativas) que la composición B comparativa, que no contiene más que un 3% de Aminol N.

REIVINDICACIONES

1. Composición para la tinción de oxidación para fibras queratínicas, en particular para fibras queratínicas humanas y más particularmente cabello, que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación, **caracterizada** por contener más de un 5% con respecto al peso de la composición de al menos una amida de ácido graso de colza oxietilenada.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** por seleccionar la amida de ácido graso de colza oxietilenada entre el grupo formado por las que llevan de 1 a 20 moles de óxido de etileno.

3. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** por seleccionar la amida de ácido graso de colza oxietilenada entre el grupo formado por las que llevan de 1 a 10 moles de óxido de etileno.

4. Composición según la reivindicación 3, **caracterizada** por seleccionar la amida de ácido graso de colza oxietilenada entre el grupo formado por las que llevan de 1 a 5 moles de óxido de etileno.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por representar el contenido en amida de ácido graso de colza oxietilenada hasta un 20% en peso de la composición, preferiblemente menos de un 10% en peso de la composición.

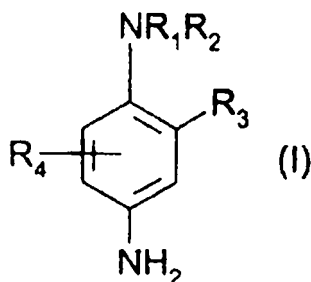
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por representar el contenido en amida al menos un 5,5% en peso, preferiblemente al menos un 6% en peso de la composición.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por seleccionar el colorante de oxidación entre las bases de oxidación y los copulantes.

8. Composición según la reivindicación 7, **caracterizada** por contener al menos una base de oxidación.

9. Composición según las reivindicaciones 7 ó 8, **caracterizada** por seleccionar las bases de oxidación entre las orto- o para-fenilendiaminas, las bases dobles, los orto- o paraaminofenoles y las bases heterocíclicas, así como las sales de adición de estos compuestos con un ácido.

10. Composición según la reivindicación 8, **caracterizada** por seleccionar las para-fenilendiaminas entre los compuestos de la fórmula (I) siguiente:



donde:

R_1 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, polihidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$, alcoxi($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo($\text{C}_1\text{-C}_4$), alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ sustituido por un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-amino-fenilo;

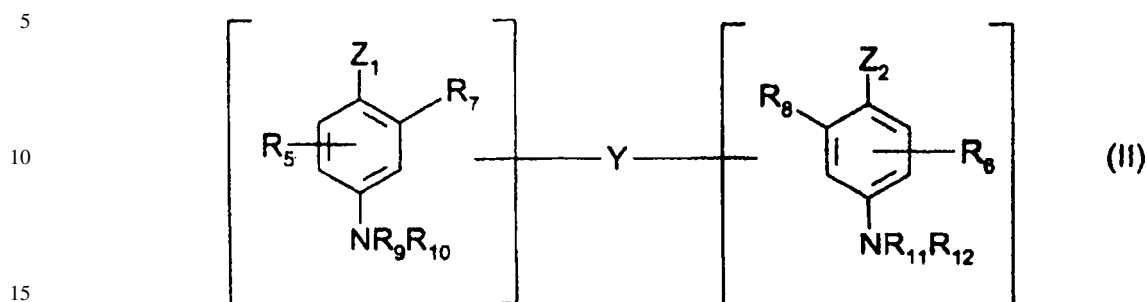
R_2 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, polihidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$, alcoxi($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo($\text{C}_1\text{-C}_4$) o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ sustituido por un grupo nitrogenado;

R_1 y R_2 pueden también formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 eslabones eventualmente sustituido por uno o varios grupos alquilo, hidroxilo o ureido;

R_3 representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro; un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, sulfo, carboxi, monohidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o hidroxialcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, acetilaminoalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, mesilaminoalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ o carbamoilaminoalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R_4 representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

11. Composición según la reivindicación 9, **caracterizada** por seleccionar las bases dobles entre los compuestos de la estructura (II) siguiente:



donde:

20 - Z_1 y Z_2 , idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o $-NH_2$, que puede estar substituido por un radical alquilo C_1-C_4 o por un brazo de unión Y;

25 - el brazo de unión Y representa una cadena de alquileo de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada, que puede estar interrumpida o finalizada por uno o varios grupos nitrogenados y/o por uno o varios heteroátomos, tales como átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, y eventualmente substituida por uno o varios radicales hidroxilo o alcoxi C_1-C_6 ;

30 - R_5 y R_6 representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo C_1-C_4 , monohidroxialquilo C_1-C_4 , polihidroxialquilo C_2-C_4 , aminoalquilo C_1-C_4 o un brazo de unión Y;

35 - R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} y R_{12} , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un brazo de unión Y o un radical alquilo C_1-C_4 ;

entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) no llevan más que un solo brazo de unión Y por molécula.

12. Composición según las reivindicaciones 10 ó 11, **caracterizada** por seleccionar los grupos nitrogenados entre los radicales amino, monoalquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, trialquil(C_1-C_4)amino, monohidroxi-alquil(C_1-C_4)amino, imidazolinio y amonio.

40 13. Composición según la reivindicación 9, **caracterizada** por seleccionar los paraaminofenoles entre los compuestos de la estructura (III) siguiente:



55 donde:

R_{13} representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo C_1-C_4 , monohidroxialquilo C_1-C_4 , alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4), aminoalquilo C_1-C_4 o hidroxialquil(C_1-C_4)aminoalquilo(C_1-C_4), y

60 R_{14} representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, un radical alquilo C_1-C_4 , monohidroxialquilo C_1-C_4 , polihidroxialquilo C_2-C_4 , aminoalquilo C_1-C_4 , cianoalquilo C_1-C_4 o alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4).

14. Composición según la reivindicación 9, **caracterizada** por seleccionar las bases heterocíclicas entre los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, entre ellos las pirazolopirimidinas, y los derivados pirazólicos.

65 15. Composición según las reivindicaciones 7 a 14, **caracterizada** por estar presentes las bases de oxidación en concentraciones que van del 0,0005 al 12% y preferiblemente del 0,005 al 8% en peso con respecto al peso total de la composición.

16. Composición según la reivindicación 7, **caracterizada** por seleccionar los copulantes entre las metafenilendiaminas, los metaaminofenoles, los metadifenoles, los copulantes heterocíclicos y las sales de adición de estos compuestos con un ácido.
- 5 17. Composición según las reivindicaciones 7 ó 16, **caracterizada** por estar presentes los copulantes en concentraciones que van del 0,0001 al 10% y preferiblemente del 0,005 al 5% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 10 18. Composición según una de las reivindicaciones 9 ó 16, **caracterizada** por seleccionar las sales de adición con un ácido de las bases de oxidación y de los copulantes entre los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los tartratos, los lactatos y los acetatos.
- 15 19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por incluir además colorantes directos.
- 20 20. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por estar comprendida la proporción ponderal de colorantes directos entre el 0,001 y el 20% y preferiblemente entre el 0,01 y el 10% del peso total de la composición.
21. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por incluir además al menos un agente reductor o antioxidante, en cantidades que van del 0,05 al 3% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 25 22. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por incluir al menos un tensioactivo seleccionado entre los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfotéricos.
23. Composición según la reivindicación 22, **caracterizada** por incluir al menos un tensioactivo aniónico del tipo ácido alquil(C_8 - C_{30}) éter carboxílico oxi-etilenado o una de sus sales.
- 30 24. Composición según la reivindicación 22, **caracterizada** por incluir al menos un tensioactivo no iónico oxialquileno o mono- o políglicerolado.
25. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, **caracterizada** por representar los tensioactivos de un 0,01 a un 40% y preferiblemente de un 0,1 a un 30% en peso del peso total de la composición.
- 35 26. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por incluir al menos un polímero asociativo de tipo no iónico, aniónico, catiónico o anfotérico en una proporción que va del 0,01 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 40 27. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por incluir al menos un polímero catiónico o anfotérico en una proporción que va del 0,01 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 45 28. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por incluir al menos un alcohol graso insaturado en una proporción en peso que va del 0,5 al 15% con respecto al peso total de la composición.
- 50 29. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por incluir, además del agua, al menos un solvente seleccionado entre los monoalcoholes o dioles, lineales o ramificados, preferiblemente saturados, que tienen de 2 a 10 átomos de carbono; los alcoholes aromáticos, los glicoles, los éteres de glicol y los alquil(C_1 - C_4) éteres de dietilenglicol, solos o en mezclas.
- 55 30. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por estar presentes el o los solventes, cada uno en concentraciones comprendidas entre el 0,5 y el 20% en peso con respecto al peso total de la composición.
31. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por encontrarse en forma de líquido.
- 60 32. Composición lista para su empleo para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, **caracterizada** por ser susceptible de ser obtenida por mezcla de una composición colorante tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31 y de una composición oxidante que contiene al menos un agente oxidante.
- 65 33. Composición según la reivindicación 32, **caracterizada** por seleccionar el agente oxidante entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos o ferricianuros de metales alcalinos, las persales y las enzimas de oxidorreducción tales como las lacasas, las peroxidasas y las oxidorreductasas de 2 electrones, según sea el caso en presencia de su donante o cofactor respectivo.

ES 2 272 819 T3

34. Composición según la reivindicación 33, **caracterizada** por el hecho de que el agente oxidante es el peróxido de hidrógeno.

35. Composición según la reivindicación 34, **caracterizada** por el hecho de que el agente oxidante es una solución de agua oxigenada cuyo título varía de 1 a 40 volúmenes.

36. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por poseer un pH de 3 a 12.

37. Procedimiento de tinción de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas y más particularmente del cabello, **caracterizada** por consistir en aplicar sobre las fibras al menos una composición colorante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación y más de un 5% con respecto al peso de la composición de al menos una amida de ácido graso de colza oxietilenada, siendo revelado el color a pH alcalino, neutro o ácido con ayuda de una composición oxidante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un agente oxidante, que se mezcla justo en el momento de su empleo con la composición colorante o que se aplica secuencialmente sin aclarado intermedio.

38. Procedimiento según la reivindicación 37, **caracterizado** por consistir en aplicar sobre las fibras queratínicas secas o húmedas la composición lista para su empleo, realizada extemporáneamente en el momento de su empleo a partir de las composiciones colorante y oxidante, en dejarla actuar durante un tiempo de reposo que varía de 1 a 60 minutos aproximadamente y preferiblemente de 10 a 45 minutos y en aclarar las fibras, lavarlas luego eventualmente con champú, aclararlas después de nuevo y secarlas.

39. Dispositivo de varios compartimentos o "kit" para la tinción de las fibras queratínicas humanas y más particularmente del cabello, **caracterizado** por el hecho de que al menos un compartimento guarda una composición colorante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación y más de un 5% con respecto al peso de la composición de al menos una amida de ácido graso de colza oxietilenada y de que otro compartimento guarda una composición oxidante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, un agente oxidante.