

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 309 138**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/39** (2006.01)

**A61Q 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2002 E 02293200 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **06.07.2016 EP 1329216**

54 Título: **Composición para el tinte por oxidación de las fibras queratínicas que comprende un ácido éter carboxílico oxialquileno, un tensioactivo no iónico y un polímero particular**

30 Prioridad:

**21.12.2001 FR 0116738**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:

**12.12.2016**

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)  
14, RUE ROYALE  
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**DESENNE, PATRICIA;  
BEBOT, CÉCILE y  
LAURENT, FLORENCE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 309 138 T5

## DESCRIPCIÓN

Composición para el tinte por oxidación de las fibras queratínicas que comprende un ácido éter carboxílico oxialquileno, un tensioactivo no iónico y un polímero particular

5 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 en particular del cabello, que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación y además al menos un ácido éter carboxílico polioxialquileno o una de sus sales, al menos un agente tensioactivo no iónico y al menos un polímero catiónico o anfotérico cuya densidad de carga catiónica es superior o igual a 2 meq/gramo.

10 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 parafenilendiaminas, orto- o paraaminofenoles y bases heterocíclicas.

15 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, conduciendo a la formación de compuestos coloreados. La formación de estos compuestos coloreados es el resultado de una condensación oxidativa de las "bases de oxidación" sobre sí mismas o de una condensación oxidativa de las "bases de oxidación" sobre compuestos modificadores de coloración o "copulantes", que están generalmente presentes en las composiciones tintóreas utilizadas en tinción de oxidación y están representados más particularmente por metafenilendiaminas, metaaminofenoles y metadifenoles y ciertos compuestos heterocíclicos.

La variedad de las moléculas puestas en juego, que están constituidas por una parte por las "bases de oxidación" y por otra parte por los "copulantes", permite la obtención de una paleta muy rica en coloridos.

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

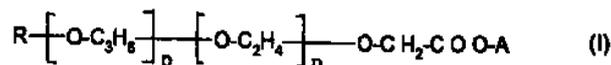
Estos vehículos son generalmente acuosos y llevan habitualmente uno o más agentes tensioactivos.

30 Así, ya se preconizó la utilización de ácidos grasos a modo de agente tensioactivo aniónico en asociación con un polímero catiónico o anfotérico y un agente tensioactivo no iónico. Dichas asociaciones permiten obtener composiciones para la tinción de oxidación que generan tonalidades que tienen muy buenas propiedades tintóreas. Sin embargo, se continúan investigando soportes que mejoren aún las propiedades de las coloraciones obtenidas.

Se conocen también gracias al documento EP 733.355 champúes colorantes que tienen propiedades tintóreas satisfactorias, que contienen al menos un colorante directo y al menos un tensioactivo aniónico seleccionado entre ácidos alquil amidoéter carboxílicos particulares.

35 El documento FR 2.714.289 describe también composiciones cosméticas que contienen una mezcla de polímeros catiónicos acondicionadores particulares. Estas composiciones, que permiten mejorar la suavidad de la piel o el desenredado del cabello, pueden también ser utilizadas en el ámbito de la coloración.

40 Así, tras importantes investigaciones conducidas sobre esta cuestión, la Solicitante acaba de descubrir ahora que es posible obtener composiciones de tinción de oxidación que permiten obtener tonalidades aún más potentes y más cromáticas introduciendo en la composición tintórea al menos un ácido éter carboxílico polioxialquileno o una de sus sales De fórmula (I) siguiente:



en la que:

R representa un radical o una mezcla de radicales alquilo o alqueno lineal o ramificado de C8-C22,

45 n es un número entero o decimal que va de 2 a 24,

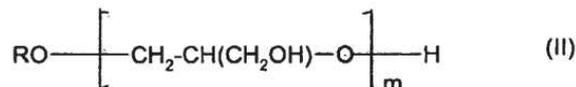
p es un número entero o decimal que va de 0 a 6,

A designa un átomo de hidrógeno o bien Na, K, Li, 1/2 mg o un resto monoetanolamina, amonio o trietanolamina; y

al menos un agente tensioactivo no iónico seleccionado del grupo formado por:

1) los alcoholes grasos que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono y oxietilenados por 1 a 10 moles de óxido de etileno,

2) los alcoholes grasos mono- o poli-glicerolados de fórmula (II) siguiente:



5

en la que:

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

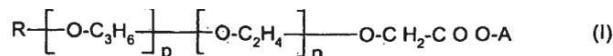
m representa un número que va de 1 a 30 y preferiblemente de 1 a 10;

10 y al menos un polímero catiónico o anfotérico cuya densidad de carga catiónica es superior o igual a 2 meq/gramo.

Este descubrimiento forma la base de la presente invención.

15 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 en particular del cabello, que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación y que se caracteriza por incluir además al menos un ácido éter carboxílico polioxialquilenado de la fórmula (I) detallada más adelante o una de sus sales, al menos un agente tensioactivo no iónico y al menos un polímero catiónico o anfotérico cuya densidad de carga catiónica es superior o igual a 2 meq/gramo, en la que

- los ácidos éter carboxílicos polioxialquilenados o sus sales son de fórmula (I) siguiente:



20

en la que:

R representa un radical o una mezcla de radicales alquilo o alqueno lineal o ramificado de C8-C22,

n es un número entero o decimal que va de 2 a 24,

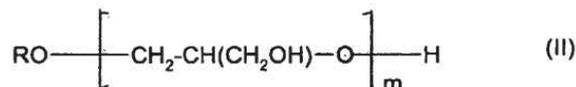
p es un número entero o decimal que va de 0 a 6,

25 A designa un átomo de hidrógeno o bien Na, K, Li, 1/2 mg o un resto monoetanolamina, amonio o trietanolamina,

- los tensioactivos no iónicos se seleccionan del grupo formado por:

1) los alcoholes grasos que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono y oxietilenados por 1 a 10 moles de óxido de etileno,

30 2) los alcoholes grasos mono- o poli-glicerolados de fórmula (II) siguiente:



en la que:

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

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

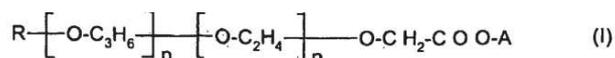
Otro objeto de la invención se relaciona con una composición lista para su empleo para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos una composición tal como se ha descrito anteriormente y al menos un agente oxidante.

40 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 guardada tal

cual antes de su utilización o resultar de la mezcla extemporánea de dos o más 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, 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, incluyendo además la composición colorante y la composición oxidante y repartidos indistintamente entre ellas dos, al menos un ácido éter carboxílico polioxialquilenado de la fórmula (I) detallada más adelante o una de sus sales, al menos un agente tensioactivo no iónico y al menos un polímero catiónico o anfotérico cuya densidad de carga catiónica es superior o igual a 2 meq/gramo, en la que

- los ácidos éter carboxílicos polioxialquilenados o sus sales son de fórmula (I) siguiente:



en la que:

R representa un radical o una mezcla de radicales alquilo o alqueno lineal o ramificado de C8-C22,

n es un número entero o decimal que va de 2 a 24,

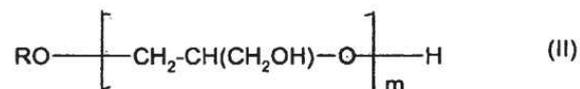
p es un número entero o decimal que va de 0 a 6,

A designa un átomo de hidrógeno o bien Na, K, Li, 1/2 mg o un resto monoetanolamina, amonio o trietanolamina,

- los tensioactivos no iónicos se seleccionan del grupo formado por:

1) los alcoholes grasos que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono y oxietilenados por 1 a 10 moles de óxido de etileno,

2) los alcoholes grasos mono- o poli-glicerolados de fórmula (II) siguiente:



en la que:

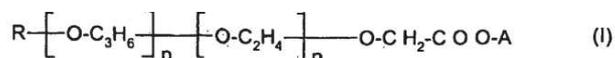
R representa un radical saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 40 átomos de carbono y preferiblemente de 10 a 30 átomos de carbono;

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

En una variante de dicho procedimiento, se juntan en la misma composición colorante o oxidante el o los ácido(s) éter carboxílico(s) polioxialquilenado(s) de fórmula (I) o sus sales, agente(s) tensioactivo(s) no iónico(s) y polímero(s) catiónico(s) o anfotérico(s) cuya densidad de carga catiónica es superior o igual a 2 meq/gramo, y más en particular aún en la composición colorante.

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 en particular 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 otro compartimento que guarda una composición oxidante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, un agente oxidante, incluyendo además la composición colorante y la composición oxidante, y repartidos indistintamente entre ellas dos, al menos un ácido éter carboxílico polioxialquilenado de fórmula (I), al menos un agente tensioactivo no iónico y al menos un polímero catiónico o anfotérico cuya densidad de carga es superior o igual a 2 meq/gramo, en la que

- los ácidos éter carboxílicos polioxialquilenados o sus sales son de fórmula (I) siguiente:



en la que:

R representa un radical o una mezcla de radicales alquilo o alqueno lineal o ramificado de C8-C22,

n es un número entero o decimal que va de 2 a 24,

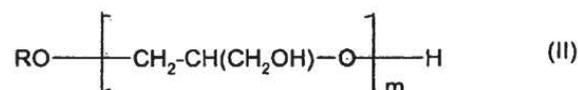
p es un número entero o decimal que va de 0 a 6,

A designa un átomo de hidrógeno o bien Na, K, Li, 1/2 mg o un resto monoetanolamina, amonio o trietanolamina,

5 - los tensioactivos no iónicos se seleccionan del grupo formado por:

1) los alcoholes grasos que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono y oxietilenados por 1 a 10 moles de óxido de etileno,

2) los alcoholes grasos mono- o poli-glicerolados de fórmula (II) siguiente:



10 en la que:

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

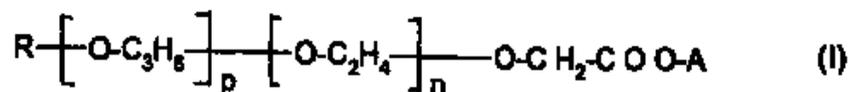
m representa un número que va de 1 a 30 y preferiblemente de 1 a 10.

15 En una variante de dispositivo, el o los ácidos éter carboxílico polioxialquilenados de fórmula (I) o sus sales, agente(s) tensioactivo(s) no iónico(s) y polímero(s) catiónico(s) o anfotérico(s) cuya densidad de carga catiónica es superior o igual a 2 meq/gramo son reunidos en la misma composición colorante u oxidante y más en particular aún en la composición colorante.

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 siguen.

20 Ácidos éter carboxílicos oxialquilenados y sus sales

Por ácido éter carboxílico oxialquilenado, se entiende todo compuesto que presente la fórmula (I) siguiente:



donde:

R representa un radical o una mezcla de radicales alquilo o alqueno lineales o ramificados C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>,

25 n es un número entero o decimal de 2 a 24,

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

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

30 Los ácidos éter carboxílico oxialquilenados o sus sales utilizados preferiblemente según la presente invención son seleccionados entre los de fórmula (I) en la cual R representa un radical o una mezcla de radicales alquilo(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>), oleilo, cetilo o estearilo; 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) en la cual R representa un radical alquilo(C<sub>12</sub>), A representa un átomo de hidrógeno o de sodio, p=0 y n varía de 2 a 10.

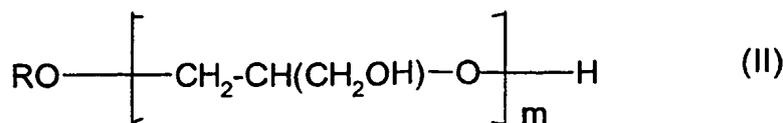
35 Entre los productos comerciales, se pueden utilizar preferiblemente los productos vendidos por la sociedad CHEM Y bajo las denominaciones:

AKYPO® RLM 38 (R=alquilo(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>), n=3,8, p=0, A=H)

AKYPO® RLM 38 NV (R=alquilo(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>), n=4, p=0, A=Na)

AKYPO® RLM 45 (R=alquilo(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>), =4,5, p=0, A=H)

- AKYPO® RLM 45 NV (R=alquilo(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>), n=4,5, p=0, A=Na)
- AKYPO® RLM 100 (R=alquilo(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>), n=10, p=0, A=H)
- AKYPO® RLM 100 NV (R=alquilo(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>), n=10, p=0, A=Na)
- AKYPO® RLM 130 (R=alquilo(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>), n=13, p=0, A=H)
- 5 AKYPO® RLM 160 NV (R=alquilo(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>), n=16, p=0, A=Na)
- AKYPO® RO 20 (R=oleilo, n=2, p=0, A=H)
- AKYPO® RO 90 (R=oleilo, 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)
- 10 AKYPO® RS 100 (R=estearilo, n=10, p=0, A=H)
- AKYPO® RO 50 (R=oleilo, 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(C<sub>13</sub>), n=6, p=0, A=H)
- 15 SANDOPAN DTC (R=alquilo(C<sub>13</sub>), n=6, p=0, A=Na)
- SANDOPAN LS 24 (R=alquilo(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>), n=12, p=0, A=Na)
- SANDOPAN JA 36 (R=alquilo(C<sub>13</sub>), n=18, p=0, A=H),
- y más en particular los productos vendidos bajo las denominaciones siguientes:
- AKYPO® RLM 25
- 20 AKYPO® RLM 45
- AKYPO® RLM 100
- AKYPO® RO 20
- AKYPO® RO 50
- AKYPO® RLM 38.
- 25 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 de tinción y de aproximadamente un 0,5 a un 15% y preferiblemente de aproximadamente un 0,7 a un 10% del peso total de la lista para su empleo (que contiene el oxidante).
- Tensioactivos no iónicos
- 30 Los agentes tensioactivos no iónicos 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).
- Según la invención, se prefieren utilizar:
- 35 1) los alcoholes grasos que llevan de 8 a 22 átomos de carbono y oxietilenados por 1 a 10 moles de óxido de etileno (1 a 10 OE). Entre ellos, se pueden citar más en particular 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 poli-glicerolados que se pueden representar por la fórmula (II) siguiente:



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;

5 m representa un número 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 mezcla.

15 Entre los alcoholes grasos mono- o poli-glicerolados, se prefieren utilizar más en particular el alcohol C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub> con un mol de glicerol, el alcohol C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub> con 1 mol de glicerol y el alcohol C<sub>12</sub> con 1,5 moles de glicerol.

El o los tensioactivos no iónicos representan aproximadamente de un 2 a un 40%, y preferiblemente aproximadamente de un 4 a un 20% del peso total de la composición de tinción y de aproximadamente un 0,5 a un 40% y preferiblemente de aproximadamente un 1 a un 20% del peso total de la lista para su empleo (que contiene el oxidante).

#### 20 Polímeros catiónicos o anfotéricos

Los polímeros catiónicos o anfotéricos según la presente invención deben presentar una densidad de carga catiónica superior o igual a 2 meq por gramo.

La densidad de carga puede ser determinada según el método de Kjeldahl. Se mide generalmente a un pH de 3,9.

25 El método Kjeldahl es bien conocido por el experto en la técnica y está descrito, por ejemplo, para el micro-Kjeldahl en:

AACC: approved methods of the American Association of Cereal Chemists, 9ª ed., St. Paul, MN (1995),

AOAC: official methods of analysis of AOAC International, 16ª ed., Arlington, VI (1995),

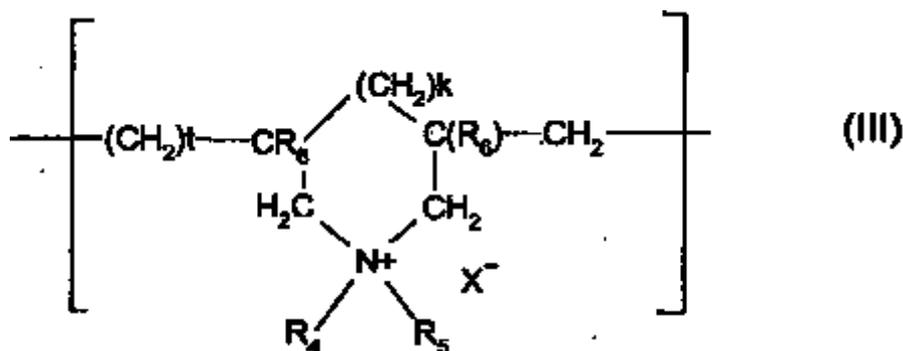
y para el semimicro-Kjeldahl en:

30 Vogel A.I: elementary practical organic chemistry Part 3 "Quantitative Organic Analysis", Longman Group.

Los polímeros catiónicos de densidad de carga catiónica superior o igual a 2 meq por gramo pueden ser seleccionados preferiblemente entre el grupo formado por:

(1) 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.;

35 (2) Los homopolímeros y copolímeros que llevan en la cadena unidades de la fórmula (III) siguiente:



donde k y t son iguales a 0 ó 1, siendo la suma k + t igual a 1;

R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) o un grupo amidoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), o R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos un grupo piperidinilo o morfolinilo;

R<sub>6</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo, y

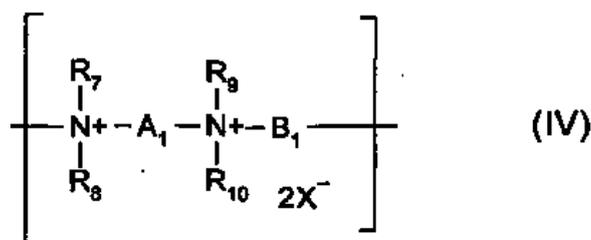
X<sup>-</sup> es un anión.

Preferiblemente, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y X<sup>-</sup> es un anión bromuro, cloruro, acetato, borato, citrato, tartrato, bisulfato, bisulfito, sulfato o fosfato.

10 Tales polímeros están especialmente descritos en la patente francesa 2.080.759 y en su certificado de adición 2.190.406.

Se pueden citar más en particular entre ellos el homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio (POLYQUATERNIUM 6) 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 dimetildialilamonio y de acrilamida comercializados bajo la denominación "MERQUAT® 550".

(3) Los polímeros de diamonio cuaternario que contienen unidades recurrentes de la fórmula (IV) siguiente:



donde:

20 R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub>, idénticos o diferentes, representan radicales alifáticos, alicíclicos o arilalifáticos de 1 a 20 átomos de carbono o radicales hidroxialquilalifáticos inferiores;

o bien R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub>, 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<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> representan un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado substituido por un grupo nitrilo, éster, acilo, amida o -CO-O-R<sub>11</sub>-D o -CO-NH-R<sub>11</sub>-D, donde R<sub>11</sub> es un alquileo y D un grupo amonio cuaternario;

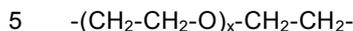
25 A<sub>1</sub> y B<sub>1</sub> representan grupos polimetilénicos de 2 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y que pueden contener, unidos a la cadena principal o intercalados en ella, uno o más anillos aromáticos, o uno o más átomos de oxígeno o de azufre o grupos sulfóxido, sulfona, disulfuro, amino, alquilamino, hidroxilo, amonio cuaternario, ureido, amida o éster, y

X<sup>-</sup> es un anión;

30 A<sub>1</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>9</sub> pueden formar con los dos átomos de nitrógeno a los que están unidos un anillo piperazínico; además, si A<sub>1</sub> representa un radical alquileo o hidroxialquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado, B<sub>1</sub>

puede también representar un grupo  $-(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$  en el cual n está comprendido entre 1 y 100 y preferiblemente entre 1 y 50 y D representa:

a) un resto de glicol de fórmula:  $-O-Z-O-$ , 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;

10 c) un resto de diamina bis-primaria de fórmula:  $-NH-Y-NH-$ , donde Y representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, o bien el radical bivalente



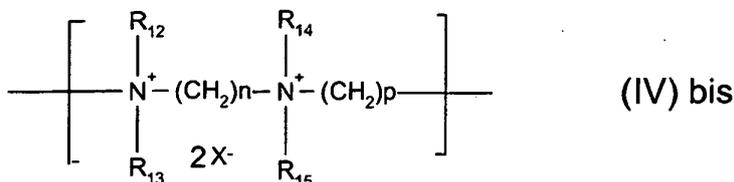
d) un grupo ureileno de fórmula:  $-NH-CO-NH-$ .

15 Los polímeros catiónicos que llevan unidades de fórmula (IV) tienen una masa molecular media numérica generalmente comprendida entre 1.000 y 100.000.

En estos polímeros,  $X^-$  es un anión cloruro o bromuro.

20 Se describen polímeros de este tipo especialmente en las patentes francesas 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 y 2.413.907 y en las patentes 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 entre ellos los polímeros constituidos por unidades recurrentes que responden a la fórmula (IV)bis siguiente:

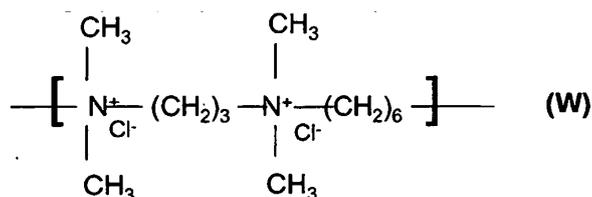


25 donde  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  y  $R_{15}$ , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente y n y p son números enteros que varían de 2 a 20.

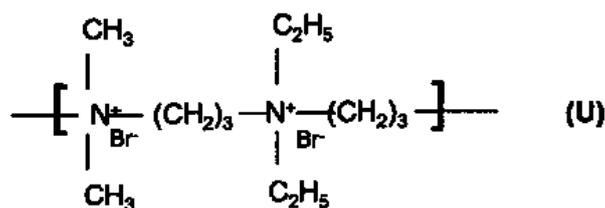
Aún más en particular, se prefieren los compuestos de fórmula (VI) en la cual  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  y  $R_{15}$  representan un radical metilo o etilo.

30 Son polímeros catiónicos de fórmula (VI) particularmente preferidos aquéllos para los cuales  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  y  $R_{15}$  representan un radical metilo y  $n = 3$ ,  $p = 6$  y  $X = Cl$ , y especialmente aquéllos cuyo peso molecular, determinado por cromatografía de permeación por gel, está comprendido entre 9.500 y 9.900 [Polímero W].

Otros polímeros catiónicos de fórmula (VI) particularmente preferidos son aquéllos para los cuales  $R_{12}$  y  $R_{13}$  representan un radical metilo,  $R_{14}$  y  $R_{15}$  representan un radical etilo y  $n = p = 3$  y  $X = Br$ , y especialmente aquéllos cuyo peso molecular, determinado por cromatografía de permeación por gel, es de aproximadamente 1.200 [Polímero U].

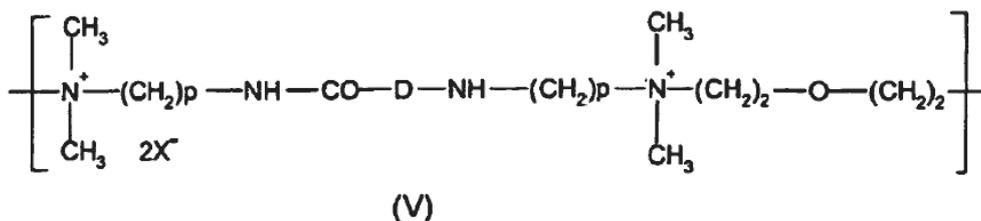


35



Dichos polímeros con unidades (W) y (U) son preparados y están descritos en la patente francesa 2.270.846.

(4) Los polímeros de diamonio cuaternario constituidos por unidades de la fórmula (V) siguiente:



5 donde:

p representa un número entero que varía de 1 a 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 o a 7 y

X<sup>-</sup> es un anión.

10 Los polímeros catiónicos que llevan unidades de fórmula (V) están especialmente descritos en la solicitud de patente EP-A-122.324.

Entre estos polímeros, se prefieren los de masa molecular medida por RMN del Carbono 13 inferior a 100.000 y en cuya fórmula:

p representa un número entero de 1 a 6 aproximadamente,

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

15 y X<sup>-</sup> es un anión derivado de un ácido mineral u orgánico.

Entre dichos polímeros con unidades de fórmula (V), se prefieren aún aquéllos para los cuales p es igual a 3 y

a) D representa un grupo  $-(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$  y X representa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del Carbono 13 (<sup>13</sup>C RMN) de aproximadamente 5.600; un polímero de este tipo está propuesto por la sociedad MIRANOL bajo la denominación de MIRAPOL-AD1;

20 b) D representa un grupo  $-(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$  y X representa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del Carbono 13 (<sup>13</sup>C RMN) de aproximadamente 8.100; un polímero de este tipo está propuesto por la sociedad MIRANOL bajo la denominación de MIRAPOL-AZ1;

25 c) D representa el valor cero y X representa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del Carbono 13 (<sup>13</sup>C RMN) de aproximadamente 25.500; un polímero de este tipo está propuesto por la sociedad MIRANOL bajo la denominación MIRAPOL-A15;

d) un "Block Copolymer" formado por unidades correspondientes a los polímeros descritos en los apartados a) y c), propuesto por la sociedad MIRANOL bajo las denominaciones MIRAPOL-9 (masa molecular <sup>13</sup>C RMN, aproximadamente 7.800), MIRAPOL-175 (masa molecular <sup>13</sup>C RMN, aproximadamente 8.000) y MIRAPOL-95 (masa molecular <sup>13</sup>C RMN, aproximadamente 12.500).

30 Más en particular aún, se prefiere según la invención el polímero con unidades de fórmula (V) en la cual p es igual a 3, D representa el valor cero y X representa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del Carbono 13, (<sup>13</sup>C RMN) de aproximadamente 25.500.

Dichos polímeros catiónicos con unidades de fórmula (V) pueden ser preparados según los procedimientos descritos en las patentes EE.UU. 4.157.388, EE.UU. 4.390.689, EE.UU. 4.702.906 y EE.UU. 4.719.282.

35 Los polímeros anfotéricos son polímeros que llevan unidades K y M repartidas estadísticamente en la cadena

polimérica, donde K representa una unidad derivada de un monómero que lleva al menos un átomo de nitrógeno básico y M representa una unidad derivada de un monómero ácido que lleva uno o más grupos carboxílicos o sulfónicos, o bien K y M pueden representar grupos derivados de monómeros zwitteriónicos de carboxibetaínas o de sulfobetainas;

- 5 K y M pueden también 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- $\alpha,\beta$ -dicarboxílica donde se hizo que uno de los grupos carboxílicos reaccionara con una poliamina que lleva uno o más grupos amina primaria o secundaria.
- 10 Los polímeros anfotéricos que responden a la definición dada anteriormente y que satisfacen la densidad de carga catiónica  $\geq 2$  meq/g que son más particularmente preferidos según la invención son seleccionados entre el grupo formado por los copolímeros de ácido acrílico y de dimetildialilamonio propuestos bajo las denominaciones MERQUAT® 280, MERQUAT® 295 y MERQUAT® PLUS 3330 por la sociedad CALGON.

- 15 Los polímeros catiónicos y anfotéricos de densidad de carga catiónica superior o igual a 2 meq por gramo representan aproximadamente de un 0,01 a un 10% en peso y preferiblemente de aproximadamente un 0,2 a un 5% en peso del peso total de la composición de tinción y de aproximadamente un 0,025 a un 10% y preferiblemente de aproximadamente un 0,05 a un 5% del peso total de la lista para su empleo (que contiene el oxidante).

#### Colorantes de oxidación

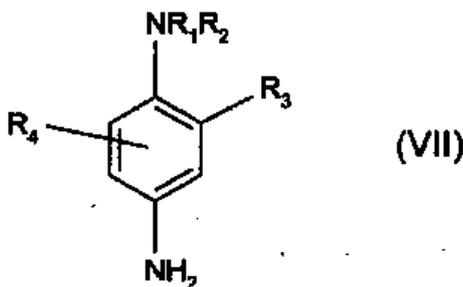
- 20 Los colorantes de oxidación utilizables según la invención son seleccionados entre las bases de oxidación y/o los copulantes.

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

- 25 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 (VII) siguiente y sus sales de adición con un ácido:



- 30 donde:

R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxi-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-amino-fenilo;

R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o polihidroxi-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por un grupo nitrogenado;

- 35 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden también formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 eslabones eventualmente sustituido por uno o más grupos alquilo, hidroxilo o ureido;

R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo, carboxi, monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acetilaminoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mesilaminoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o carbamoilaminoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- 40 R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (VII) anterior, se pueden citar especialmente los radicales amino, monoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino,

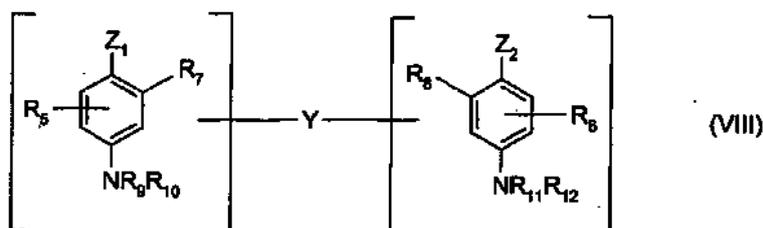
imidazolinio y amonio.

Entre las parafenilendiaminas de la fórmula (VII) anterior, se pueden citar más en particular la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-cloropara-fenilendiamina, la 2,3-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dietilparafenilendiamina, la 2,5-dimetilparafenilendiamina, la N,N-dimetilpara-fenilendiamina, la N,N-dietilparafenilendiamina, la N,N-dipropilparafenilendiamina, la 4-amino-N,N-dietil-3-me-tilanilina, la N,N-bis-(β-hidroxi-til)parafenilendiamina, la 4-N,N-bis-(β-hidroxi-til)amino-2-metilanilina, la 4-N,N-bis-(β-hidroxi-til)amino-2-cloroanilina, la 2-β-hidroxi-tilparafenilendiamina, la 2-fluoropara-fenilendiamina, la 2-isopropilparafenilendiamina, la N-(β-hidroxi-propil)parafenilendiamina, la 2-hidroximetilparafenilendiamina, la N,N-dimetil-3-metilparafenilendiamina, la N,N-(etil-β-hidroxi-til)parafenilendiamina, la N-(β,γ-dihidroxi-propil)parafenilendiamina, la N-(4'-aminofenil)parafenilendiamina, la N-fenilparafenilendiamina, la 2-β-hidroxi-tiloxipara-fenilendiamina, la 2-β-acetilamino-tiloxipara-fenilendiamina, la N-(β-metoxi-til)parafenilendiamina, la 2-metil-1-N-β-hidroxi-tilparafenilendiamina, la N-(4-aminofenil)-3-hidroxi-pirrolidina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las parafenilendiaminas de la fórmula (VII) anterior, se prefieren muy en particular la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-isopropilpara-fenilendiamina, la 2-β-hidroxi-tilparafenilendiamina, la 2-β-hidroxi-tiloxipara-fenilendiamina, la 2,6-dimetilpara-fenilendiamina, la 2,6-dietilparafenilendiamina, la 2,3-dimetilparafenilendiamina, la N,N-bis-(β-hidroxi-til)parafenilendiamina, la 2-cloropara-fenilendiamina y sus sales de adición con un ácido.

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

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



donde:

- Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o -NH<sub>2</sub> que puede estar substituido por un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 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 terminada por uno o más grupos nitrogenados y/o por uno o más heteroátomos tales como átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno y eventualmente substituida por uno o más radicales hidroxilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

- R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un brazo de unión Y;

- R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un brazo de unión Y o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

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

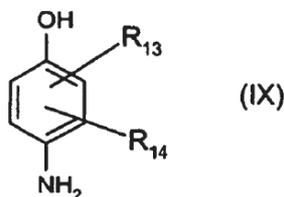
Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (VIII) anterior, se pueden citar especialmente los radicales amino, monoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinio y amonio.

Entre las bases dobles de la fórmula (VIII) anterior, se pueden citar más en particular el N,N'-bis(β-hidroxi-til)-N,N'-bis(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propanol, la N,N'-bis(β-hidroxi-til)-N,N'-bis(4'-aminofenil)etilendiamina, la N,N'-bis(4-aminofenil)tetrametilen-diamina, la N,N'-bis(β-hidroxi-til)-N,N'-bis(4-aminofenil)tetrametilendiamina, la N,N'-bis(4-metilaminofenil)-tetrametilendiamina, la N,N'-bis(etil)-N,N'-bis(4'-amino-3'-metilfenil)etilendiamina, el 1,8-bis(2,5-diaminofeno-xi)-3,5-dioxaoctano y sus sales de adición con un ácido.

Entre estas bases dobles de fórmula (VIII), son particularmente preferidos el N,N'-bis(β-hidroxi-til)-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 con un ácido.

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



5 donde:

$R_{13}$  representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como el flúor o 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  $C_1-C_4$ ;

10  $R_{14}$  representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno tal como el flúor o 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( $C_1-C_4$ ).

Entre los paraaminofenoles de la fórmula (IX) anterior, se pueden citar más en particular el paraaminofenol, el 4-amino-3-metilfenol, el 4-amino-3-fluorofenol, el 4-amino-3-hidroximetilfenol, el 4-amino-2-metilfenol, el 4-amino-2-hidroximetilfenol, el 4-amino-2-metoximetilfenol, el 4-amino-2-aminometilfenol, el 4-amino-2-( $\beta$ -hidroxietilaminometil)fenol y sus sales de adición con un ácido.

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

20 - (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 con un 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-( $\beta$ -metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina, la 3,4-diaminopiridina y sus sales de adición con un 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 la pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, la 2,5-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, la pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,5-diamina, la 2,7-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,5-diamina, el 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ol, el 3-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol, el 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamino)etanol, el 2-(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-ilamino)etanol, el 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, el 2-[(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, la 5,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, la 2,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, la 2,5,7,7-tetrametilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, la 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilaminopirazolo[1,5-a]pirimidina y sus sales de adición y sus formas tautoméricas, cuando existe un equilibrio tautomérico, y sus sales de adición con un ácido.

40 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-( $\beta$ -hidroxietil)-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-( $\beta$ -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-hidroximetilpirazol, 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-( $\beta$ -hidroxietil)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 que no contiene el oxidante y aún más preferiblemente de un 0,005 a un 8% en peso aproximadamente de este peso.

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

10 Estos copulantes son más en particular seleccionados entre el 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietiloxi)benzeneo, el 2-metil-5-aminofenol, el 5-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-2-metilfenol, el 3-aminofenol, el 1,3-dihidroxibenceno, el 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, el 4-cloro-1,3-dihidro-xibenceno, el 2-amino-4-( $\beta$ -hidroxietilamino)-1-metoxiben-ceno, el 1,3-diaminobenceno, el 1,3-bis(2,4-diaminofeno-xi)propano, el sesamol, el 1-amino-2-metoxi-4,5-metilen-dioxibenceno, el  $\alpha$ -naftol, el 6-hidroxiindol, el 4-hidro-xiindol, el 4-hidroxi-N- $\beta$ -hidroxietilindol, la 6-hidroxi-indolina, la 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, la 1-H-3-metilpirazol-5-ona, la 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, la 2-amino-3-hidroxipiridina, el 3,6-dimetilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, el 2,6-dimetil-pirazolo[1,5-b]-1,2,4-tria-zol y sus sales de adición con un ácido.

15 Cuando están presentes, estos copulantes representan preferiblemente de un 0,0001 a un 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición que no contiene el oxidante, y aún más preferiblemente de un 0,005 a un 5% en peso aproximadamente.

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

25 La composición tintórea según la invención puede además incluir uno o más colorantes directos especialmente para modificar las tonalidades enriqueciéndolas en reflejos. Estos colorantes directos pueden ser especialmente seleccionados entre los colorantes nitrados, azoicos o antraquinónicos neutros, catiónicos o aniónicos clásicamente utilizados, o los descritos especialmente en las solicitudes de patente FR-2.782.450, 2.782.451, 2.782.452 y EP-1.025.834, en una proporción ponderal de aproximadamente un 0,001 a un 20% y preferiblemente de un 0,01 a un 10% del peso total de la composición.

30 La composición lista para su empleo según la invención puede también incluir en la composición colorante y/o la composición oxidante agentes de ajuste de la reología tales como las amidas de ácidos grasos eventualmente oxietilenados (dietanol- o monoetanolamida de copra, monoetanolamida de ácido alquil éter carboxílico oxietilenado), los espesantes celulósicos (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa...), la goma de guar y sus derivados (hidroxipropilguar...), las gomas de origen microbiano (goma de xantano, goma de escleroglucano...), los homopolímeros entrecruzados de ácido acrílico o de ácido acrilamidopropanosulfónico y los polímeros asociativos tales como los descritos a continuación.

#### 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.

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

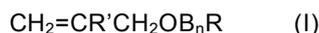
Los polímeros asociativos según la invención pueden ser de tipo aniónico, catiónico, anfotérico y preferiblemente no iónico o catiónico.

45 Su concentración en peso en la composición colorante puede variar de aproximadamente un 0,01 a un 10% del peso total de la composición y en la composición lista para su empleo (que contiene el oxidante) de aproximadamente un 0,0025 a un 10% del peso total de la composición. Más preferiblemente, esta cantidad varía de aproximadamente un 0,1 a un 5% en peso en la composición colorante y de aproximadamente un 0,025 a un 10% en la composición lista para su empleo.

#### Polímeros asociativos de tipo aniónico:

Se pueden citar entre ellos:

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



donde R' representa H o CH<sub>3</sub>; B representa el radical etilenoxi; n es nulo o representa un número entero de 1 a 100; y R representa un radical hidrocarbonado seleccionado entre los radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo o cicloalquilo, de 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 24, y más en particular aún de 12 a 18 átomos de carbono. Una unidad de fórmula (I) más en particular preferida es una unidad en la cual R' representa H, n es igual a 10 y R representa un radical estearilo (C<sub>18</sub>).

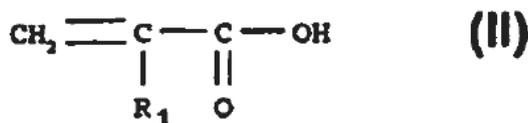
Se describen y preparan polímeros asociativos aniónicos de este tipo según un procedimiento de polimerización en emulsión en la patente EP-0.216.479.

Entre estos polímeros asociativos aniónicos, se prefieren particularmente 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 alquilos inferiores, 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 bien conocido, como el ftalato de dialilo, el (met)acrilato de alilo, el divinilbenceno, el dimetacrilato de (poli)etilenglicol y la metilenbisacrilamida.

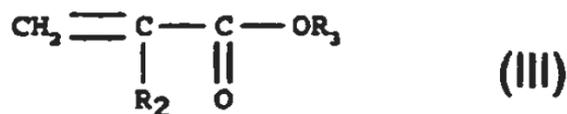
Entre estos últimos, se prefieren muy particularmente los terpolímeros entrecruzados de ácido metacrílico, de acrilato de etilo, de polietilenglicol (10 OE) éter de alcohol estearílico (Steareth 10), especialmente los vendidos por la sociedad ALLIED COLLOIDS bajo las denominaciones SALCARE SC 80® y SALCARE SC90®, que son emulsiones acuosas al 30% de un terpolímero entrecruzado de ácido metacrílico, de acrilato de etilo y de 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 hidrófoba de tipo éster de alquilo (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) de ácido carboxílico insaturado.

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



donde R<sub>1</sub> representa H o CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, es decir, unidades de ácido acrílico, de ácido metacrílico o de ácido etacrílico, y cuya unidad hidrófoba de tipo éster de alquilo (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) de ácido carboxílico insaturado corresponde al monómero de la fórmula (III) siguiente



donde R<sub>2</sub> representa H o CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (es decir, unidades de acrilatos, metacrilatos o etacrilatos) y preferiblemente H (unidades de acrilatos) o CH<sub>3</sub> (unidades de metacrilatos), representando R<sub>3</sub> un radical alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> y preferiblemente C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

Ésteres de alquilos (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) de ácidos carboxílicos insaturados según la invención incluyen, por ejemplo, el acrilato de laurilo, el acrilato de estearilo, el acrilato de decilo, el acrilato de isodecilo, el acrilato de dodecilo y los metacrilatos correspondientes, el metacrilato de laurilo, el metacrilato de estearilo, el metacrilato de decilo, el metacrilato de isodecilo y el metacrilato de dodecilo.

Se describen y preparan polímeros aniónicos de este tipo, por ejemplo, según las patentes US-3.915.921 y 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 en la cual R<sub>2</sub> representa H o CH<sub>3</sub>, representando R<sub>3</sub> un radical alquilo de 12 a 22 átomos de carbono;

(iii) y un agente entrecruzante, que es un monómero insaturado polietilénico copolimerizable bien 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 en particular 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 alquilos C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (unidad hidrófoba) y un 0 a un 6% en peso de monómero polimerizable entrecruzante, o bien 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 alquilos C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (unidad hidrófoba) y un 0,1 a un 0,6% en peso de monómero polimerizable entrecruzante tal como los descritos anteriormente.

Entre dichos polímeros anteriores, 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 el PEMULEN TR1®, y el producto vendido por la sociedad S.E.P.P.I.C. bajo la denominación COATEX SX®.

- (III) Los terpolímeros de anhídrido maleico/ $\alpha$ -olefina C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maleato de alquilo tales como el producto (copolímero de anhídrido maleico/ $\alpha$ -olefina C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maleato de isopropilo) vendido bajo la denominación PERFORMA V 1608® por la sociedad NEWPHASE TECHNOLOGIES.

- (IV) Los terpolímeros acrílicos que incluyen:

(a) aproximadamente de un 20% a un 70% en peso de un ácido carboxílico con insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica;

(b) aproximadamente de un 20 a un 80% en peso de un monómero con insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica no tensioactivo diferente de (a);

(c) aproximadamente de 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 en particular el descrito en el ejemplo 3, a saber, un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de metilo/dimetilmetaisopropenilbencilisocianato de alcohol behenílico etoxilado (40 OE) en dispersión acuosa al 25%.

- (V) Los copolímeros que llevan entre sus monómeros un ácido carboxílico con insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica y un éster de ácido carboxílico con insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica y de un alcohol graso oxialquileno.

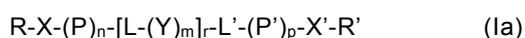
Preferiblemente, estos compuestos incluyen igualmente como monómero un éster de ácido carboxílico con insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica y de alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

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 oxialquileno.

#### 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<sup>o</sup> -0.009.609; 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 lleva una función amina portadora o no de 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 lleva una función amina portadora o no de un grupo hidrofóbico;

Y representa un grupo hidrofílico;

r es un número entero comprendido entre 1 y 100, preferiblemente entre 1 y 50 y en particular 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) antes descrita y en la cual:

5 R y R' representan ambos independientemente un grupo hidrofóbico,

X, 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.

10 Otra familia preferida de poliuretanos asociativos catiónicos es la correspondiente a la fórmula (Ia) anterior 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 0 y L, L', L'', Y y m tienen el significado indicado anteriormente.

15 El hecho de que n y p valgan 0 significa que estos polímeros no llevan unidades derivadas de un monómero con función amina incorporado al 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 la alquilación de las funciones amina primaria formadas por agentes de alquilación con grupo hidrofóbico, es decir, compuestos de tipo RQ o R'Q, donde R y R' son tal como se ha definido anteriormente y Q representa un grupo saliente, tal como un haluro, un sulfato, etc.

20 Aún otra familia preferida de poliuretanos asociativos catiónicos es la correspondiente a la fórmula (Ia) anterior en la cual:

R y R' representan ambos independientemente un grupo hidrofóbico,

X y X' representan ambos independientemente un grupo que lleva una amina cuaternaria,

n y p valen cero y

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

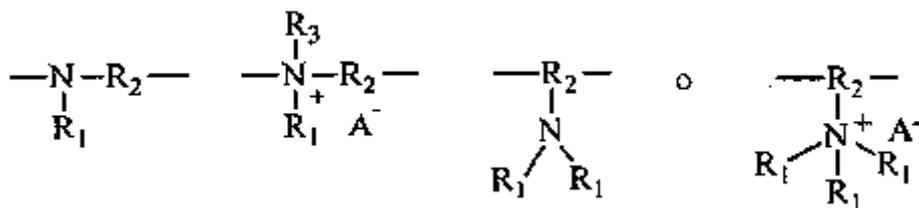
25 La masa molecular media numérica de los poliuretanos asociativos catiónicos está comprendida preferiblemente entre 400 y 500.000, en particular entre 1.000 y 400.000 y de forma ideal entre 1.000 y 300.000.

30 Por grupo hidrofóbico, se entiende un radical o polímero de cadena hidrocarbonada, saturada o no, lineal o ramificada, que puede contener uno o más 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.

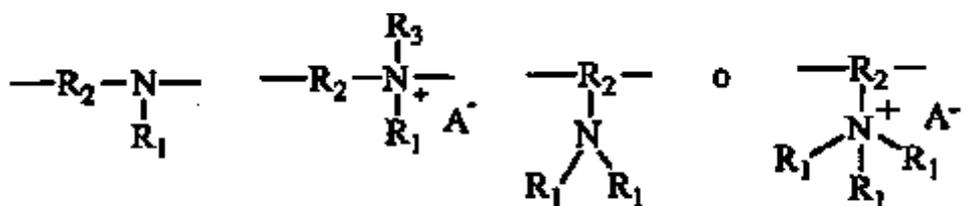
Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado procede de un compuesto monofuncional.

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



40 para X



para X'

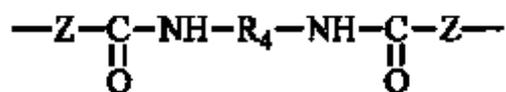
donde:

5 R<sub>2</sub> 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 uno o más de los átomos de carbono estar substituidos por un heteroátomo seleccionado entre N, S, O y P;

R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo o alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, lineal o ramificado o un radical arilo, pudiendo uno al menos de los átomos de carbono estar substituido por un heteroátomo seleccionado entre N, S, O y P;

10 A<sup>-</sup> es un contraión fisiológicamente aceptable.

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



donde:

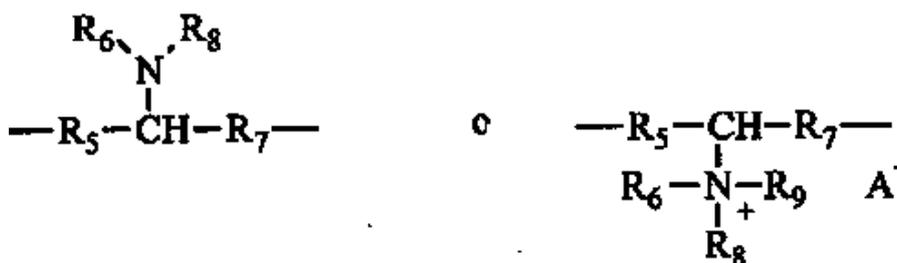
Z representa -O-, -S- o -NH- y

15 R<sub>4</sub> 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 uno o más de los átomos de carbono estar substituido por un heteroátomo seleccionado entre N, S, O y P.

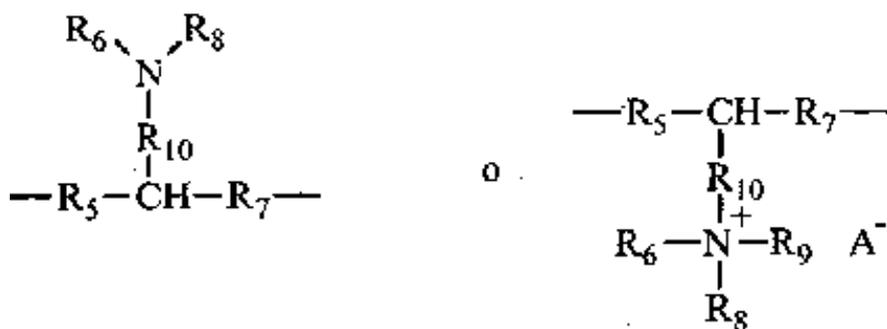
Los grupos P y P' que tienen una función amina pueden representar al menos una de las fórmulas siguientes:



20 o



o



donde:

R<sub>5</sub> y R<sub>7</sub> tienen los mismos significados que R<sub>2</sub> definido anteriormente;

R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> tienen los mismos significados que R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> definidos anteriormente;

- 5 R<sub>10</sub> representa un grupo alquileo lineal o ramificado, eventualmente insaturado y que puede contener uno o más heteroátomos seleccionados entre N, O, S y P;

y A<sup>-</sup> es un contraión fisiológicamente aceptable.

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

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

Cuando se trata, según un modo de realización preferido, de un polímero hidrófilo, 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).

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

- 20 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 de realización preferido, este compuesto lleva dos átomos de hidrógeno lábil portados, por ejemplo, por una función hidroxilo, amina primaria, amina secundaria o tiol. También se puede utilizar una mezcla de compuestos multifuncionales y difuncionales en la cual el porcentaje de compuestos multifuncionales sea bajo.

Como se ha indicado anteriormente, este compuesto puede llevar más de una unidad con función amina. Se trata entonces de un polímero portador de una repetición de la unidad con función amina. Este tipo de compuestos puede ser representado por una de las fórmulas siguientes:

- 30 HZ-(P)<sub>n</sub>-ZH

o

- HZ-(P')<sub>p</sub>-ZH

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

- 35 A modo de ejemplo de compuesto con función amina, se pueden 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  $R_4$  ha sido definido anteriormente.

A modo de ejemplo, se pueden 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.

- 5 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 por una función con hidrógeno lábil, por ejemplo una función hidroxilo, amina primaria o secundaria o tiol.

- 10 A modo de ejemplo, este compuesto puede ser un alcohol graso, tal como especialmente el alcohol estearílico, el alcohol dodecílico o el alcohol decílico. Cuando este compuesto lleva una cadena polimérica, puede tratarse, por ejemplo, del polibutadieno hidrogenado □-hidroxilo.

- 15 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 amina terciaria. Así, el grupo hidrofóbico es introducido por el agente cuaternizante. Este agente cuaternizante es un compuesto de tipo RQ o R'Q, donde R y R' son tal como se ha definido anteriormente y Q representa un grupo saliente, tal como un haluro, un sulfato, etc.

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

Las funciones con 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.

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

- 30 El grupo hidrófilo indicado como Y en la fórmula (Ia) es facultativo. En efecto, las unidades con función amina cuaternaria o protonada pueden bastar para aportar la solubilidad o la hidrodispersibilidad necesaria para este tipo de polímero en una solución acuosa. Aunque la presencia de un grupo Y hidrófilo 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:

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

- 40 Los radicales alquilo llevados por las celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas anteriores tienen preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono. Los radicales arilo designan preferiblemente los grupos fenilo, bencilo, naftilo o antrilo.

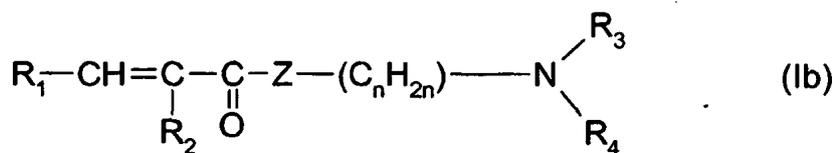
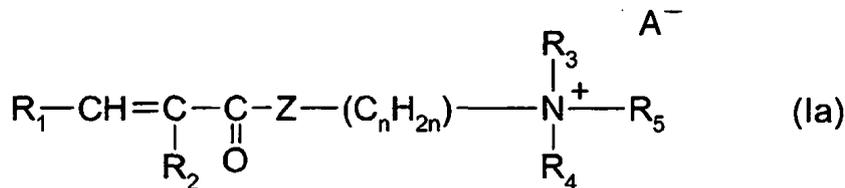
- 45 Se pueden indicar como ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas con cadenas grasas  $C_8$ - $C_{30}$  los productos QUATRISOFT LM 200®, QUATRISOFT LM-X 529-18-A®, QUATRISOFT LM-X 529-18B® (alquilo  $C_{12}$ ) y QUATRISOFT LM-X 529-8® (alquilo  $C_{18}$ ) comercializados por la sociedad AMERCHOL y los productos CRODACEL QM®, CRODACEL QL® (alquilo  $C_{12}$ ) y CRODACEL QS® (alquilo  $C_{18}$ ) comercializados por la sociedad CRODA.

#### Polímeros asociativos anfotéricos

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

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

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



5

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;

10 n es un número entero de 2 a 5, y

$A^-$  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)



15 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):



20 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 azufre y  $R_8$  representa un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de carbono;

llevando 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:

25 - el dimetilaminoetilmetacrilato y el dime-tilaminoetilacrilato,

- el dietilaminoetilmetacrilato y el dietilaminoetilacrilato,

- el dimetilaminopropilmetacrilato y el dimetilaminopropilacrilato y

- el dimetilaminopropilmetacrilamida y la dimetilaminopropilacrilamida,

30 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 en particular, el monómero de fórmula (Ia) es seleccionado entre el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio y el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio.

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

particular, 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<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> y más en particular C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>.

5 Los monómeros que constituyen los polímeros anfotéricos de cadena grasa de la invención están preferiblemente ya 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 incluyen preferiblemente de un 1 a un 10% molar del monómero que lleva una cadena grasa (monómero de fórmula (Ia), (Ib) o (III)), y preferiblemente de un 1,5 a un 6% molar.

10 Los pesos moleculares medios ponderales de los polímeros asociativos anfotéricos según la invención pueden variar de 500 a 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<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15 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:

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

- las hidroxietilcelulosas modificadas por grupos que llevan al menos una cadena grasa, tales como grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo o sus mezclas, y donde los grupos alquilo son preferiblemente C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, como el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS® (alquilo C<sub>16</sub>) vendido por la sociedad AQUALON, o el producto BERMOCOLL EHM 100® vendido por la sociedad BEROL NOBEL;

- las modificadas por grupos polialquilenglicol éter de alquilfenol, tales como el producto AMERCELL POLYMER HM-1500® (polietilenglicol (15) éter de nonilfenol) vendido por la sociedad AMERCHOL.

30 - (2) Los hidroxipropilguares modificados por grupos que llevan al menos una cadena grasa, tales como el producto ESAFLOR HM 22® (cadena de alquilo C<sub>22</sub>) vendido por la sociedad LAMBERTI y los productos RE210-18® (cadena de alquilo C<sub>14</sub>) y RE205-1® (cadena de alquilo C<sub>20</sub>) vendidos por la sociedad RHONE POULENC.

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

35 - los productos ANTARON V216® o GANEX V216® (copolímero de vinilpirrolidona/hexadeceno) vendido por la sociedad I.S.P.;

- los productos ANTARON V220® o GANEX V220® (copolímero de vinilpirrolidona/eicoseno) vendido por la sociedad I.S.P.

40 - (4) Los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y de monómeros anfífilos que llevan 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) Los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos hidrofílicos y de monómeros hidrofóbicos que llevan al menos una cadena grasa, tales como, por ejemplo, el copolímero de metacrilato de polietilenglicol/metacrilato de laurilo.

45 - (6) Los poliuretano poliéteres que llevan en su cadena a la vez secuencias hidrófilas de naturaleza más frecuentemente polioxietilenada y secuencias hidrófobas que pueden ser encadenamientos alifáticos solos y/o encadenamientos cicloalifáticos y/o aromáticos.

- (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.

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

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 tribloque con secuencia central hidrófila) o repartidas a la vez en los extremos y en la cadena (copolímero multisequenciado, por ejemplo). Estos mismos polímeros pueden estar igualmente en injertos o en estrella.

Los poliéter poliuretanos no iónicos de cadena grasa pueden ser copolímeros de tribloques cuya secuencia hidrófila es una cadena polioxietilenada que lleve de 50 a 1.000 grupos oxietilenados. Los poliéter poliuretanos no iónicos llevan una unión uretano entre las secuencias hidrófilas, de ahí el origen del nombre.

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.

A modo de ejemplos de poliéter poliuretanos no iónicos de cadena grasa utilizables en 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 pueden citar el producto ELFACOS T210® de cadena de alquilo C<sub>12-14</sub> y el producto ELFACOS T212® de cadena de alquilo C<sub>18</sub> de la casa AKZO.

También se puede utilizar el producto DW 1206B® de la casa ROHM & HAAS de cadena de alquilo C<sub>20</sub> y con unión uretano, propuesto al 20% en materia seca en agua.

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.

Los poliéter poliuretanos 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 en particular aún, según la invención, se prefiere utilizar un poliéter poliuretano susceptible de ser obtenido por policondensación de al menos tres compuestos consistentes en (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.

Tales 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 con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de metilbis(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 con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de metilbis(4-ciclohexilisocianato) (SMDI), al 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y de agua (26%)].

#### Medio

El medio de la composición colorante apropiado para la tinción es preferiblemente un medio acuoso constituido por agua que puede incluir ventajosamente solventes orgánicos aceptables en el plano cosmético, entre ellos más en particular alcoholes o dioles, tales como el alcohol etílico, el alcohol isopropílico, el hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol), el neopentilglicol y el 3-metil-1,5-pentanodiol, el alcohol bencílico y el alcohol fenilético, o glicoles o éteres de glicol tales como, por ejemplo, los éteres monometílico, monoetilico 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 alquílicos de dietilenglicol, como por ejemplo el éter monoetilico o el éter monobutílico del dietilenglicol. Los solventes pueden entonces estar presentes cada uno en concentraciones comprendidas entre aproximadamente el 0,5 y el 20% y preferiblemente entre aproximadamente el 2 y el 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

#### Otros adyuvantes

La composición colorante según la invención puede aún incluir una cantidad eficaz de otros agentes, por otra parte 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, las vitaminas o provitaminas como el pantenol, opacificantes, etc...

5 Dicha composición puede igualmente 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 entonces generalmente presentes en cantidades que van de aproximadamente un 0,05 a un 3% en peso con respecto al peso total de la composición.

10 La composición colorante según la invención puede igualmente incluir preferiblemente al menos un alcohol graso adicional, siendo introducidos estos alcoholes grasos en forma pura o de mezcla. Se pueden citar entre ellos más en particular los alcoholes láurico, cetílico, estearílico, oleico y sus mezclas. Estos alcoholes grasos adicionales pueden representar de un 0,001 a un 20% en peso aproximadamente del peso total de la composición.

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

### 15 Oxidante

20 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 en particular, de aproximadamente 1 a 40 volúmenes, y aún más preferiblemente de aproximadamente 5 a 40.

También se pueden utilizar como agente oxidante una o más enzimas de oxidorreducción tales como las lacasas, las peroxidasas y las oxidorreductasas de 2 electrones (tales como la uricasa), según sea el caso en presencia de su donador o cofactor respectivo.

25 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 3 y 12, límites incluidos. Está preferiblemente comprendido entre 8,5 y 11, límites incluidos, y puede ser ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes bien conocidos del estado de la técnica de tinción de las fibras queratínicas.

30 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:



35 donde R es un resto de propileno eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub> y R<sub>41</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

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.

40 El procedimiento de tinción según la invención consiste, preferiblemente, en aplicar la composición lista para su empleo, preparada 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 10 a 45 minutos aproximadamente, aclarar las fibras, lavarlas luego eventualmente con champú, aclararlas después de  
45 nuevo y secarlas.

A continuación se indica un ejemplo concreto que ilustra la invención sin por ello presentar un carácter limitativo.

### EJEMPLO 1

Se preparó la composición de tinción siguiente:

Composición colorante:

(expresada en gramos de materia activa)

Ácido lauriléter carboxílico con 4,5 OE (Akypo® RLM 45, vendido por CHEM Y)	7
Alcohol láurico con 2 OE (Dehydol®LS-2-DEO-N, vendido por COGNIS)	4
Alcohol decílico con 5 OE (Empilan®KA-5/90-FL, vendido por ALBRIGHT & WILSON)	8
Alcohol oleico	3
Monoetanolamida de ácido alquil(C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> ) éter carboxílico con 2 moles de óxido de etileno	5
Polímero asociativo no iónico (Dapral® T212, vendido por AKZO)	1
Monoetanolamina	2
Polyquaternium 6 (Merquat® 100, vendido por CALGON)	1,5
Etanol	11
Propilenglicol	5
Dipropilenglicol	5
1,3-Dihidroxibenceno (resorcinol)	0,3
Parafenilendiamina	0,3
Reductores, antioxidantes	c.s.
Secuestrante	c.s.
Perfume	c.s.
Amoniaco (al 20,5% en amoniaco)	1,6
Agua desmineralizada csp	100

5 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 un título 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.

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

Se obtuvo entonces una tonalidad marrón verdosa.

**EJEMPLO 2**

Se preparó la composición de tinción siguiente:

Composición colorante:

15 (expresada en gramos de materia activa)

Alquil C <sub>12</sub> éter de glicerol (1,5 moles)	4
Hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol)	5
Alcohol etílico de 96 grados desnaturalizado	9
Ácido lauriléter carboxílico (4,5 OE)	8
Amida de ácidos de colza oxietilenada (4 OE)	6
Alcohol oleico	2
Laurilhidroxietilcelulosa cuaternizada	1
Alcohol decílico oxietilenado (5 OE)	6
Tiolactato de amonio en solución acuosa al 58% (50% en ácido tioláctico)	0,8
Policondensado de tetrametilhexametildiamina/dicloro-1,3-propileno en solución acuosa	2
3-Metil-1-fenil-5-pirazolona	0,15
1,3-Dihidroxibenceno (resorcinol)	0,056
1-Hidroxi-3-aminobenceno	0,31
1,4-Diaminobenceno	0,4
Ácido etilendiaminatetracético	0,2
Monoetanolamina pura	1,1
Ácido eritórbico (o ácido d-isoascórbico)	0,12
Perfume	0,7

## ES 2 309 138 T5

Amoniaco (concentración de referencia al 20% )	8
Dipropilenglicol	6
Agua desionizada	Csp 100

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 un título de 20 volúmenes de agua oxigenada a razón de 1 parte de composición colorante por 1,5 partes de composición oxidante.

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

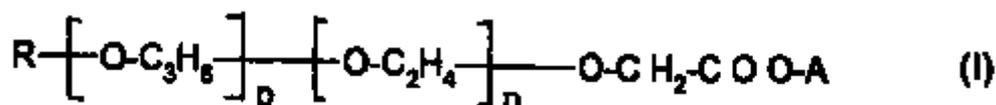
Se aclararon entonces los mechones con agua, se lavaron con champú, se aclararon de nuevo con agua, se secaron después y se desenredaron.

Se obtuvo entonces una tonalidad marrón verdosa.

## REIVINDICACIONES

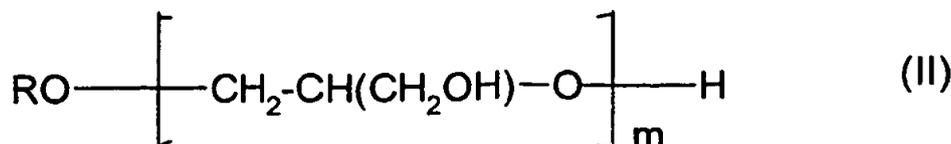
1. Composición para la tinción de oxidación para fibras queratínicas, en particular para fibras queratínicas humanas y más en particular para cabello, que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación, caracterizada por incluir además al menos un ácido éter carboxílico polioxialquilenado o una de sus sales, al menos un agente tensioactivo no iónico y al menos un polímero catiónico o anfotérico cuya densidad de carga catiónica es superior o igual a 2 meq/gramo, donde

- los ácidos éter carboxílicos polioxialquilenados o sus sales son de la fórmula (I) siguiente:



donde:

- R representa un radical o una mezcla de radicales alquilo o alqueno lineales o ramificados C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>,  
 n es un número entero o decimal de 2 a 24,  
 p es un número entero o decimal de 0 a 6 y  
 A representa un átomo de hidrógeno o bien Na, K, Li, 1/2Mg o un resto de monoetanolamina, amonio o trietanolamina,
- 15 - los tensioactivos se seleccionan no iónicos entre el grupo formado por:
- 1) los alcoholes grasos que llevan de 8 a 22 átomos de carbono y oxietilenados por 1 a 10 moles de óxido de etileno.
  - 2) los alcoholes grasos mono- o poli-glicerolados de la fórmula (II) siguiente:



- 20 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;  
 m representa un número de 1 a 30 y preferiblemente de 1 a 10.
- 25 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que, en la fórmula (I), R representa un radical alquilo(C<sub>12</sub>), A representa un átomo de hidrógeno o de sodio, p=0, y n varía de 2 a 10.

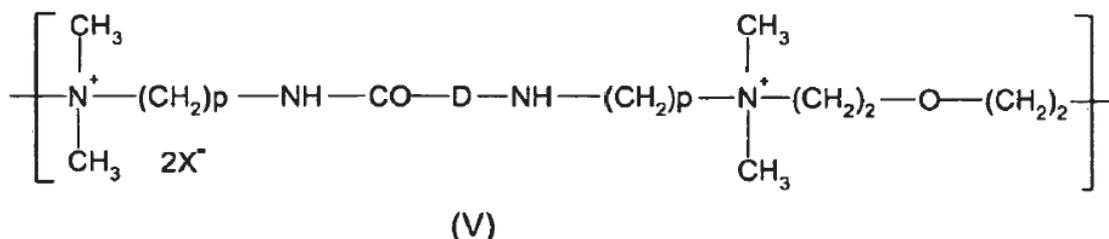
3. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por seleccionar los alcoholes grasos mono- o poliglicerolados de fórmula (II) entre el alcohol C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub> con un mol de glicerol, el alcohol C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub> con 1 mol de glicerol y el alcohol C<sub>12</sub> con 1,5 moles de glicerol.

- 30 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por seleccionar los polímeros catiónicos o anfotéricos de densidad de carga catiónica superior o igual a 2 meq/ gramo entre el grupo formado por:

- 1)- los polímeros cuaternarios de vinilpirrolidona y de vinilimidazol;
- 2)- los homopolímeros de cloruro de dimetildialilamonio;
- 3)- los copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y de acrilamida;

- 35 4)- los copolímeros de ácido acrílico y de dimetildialilamonio;

5)- los polímeros de diamonio cuaternario constituidos por unidades de la fórmula (V) siguiente:



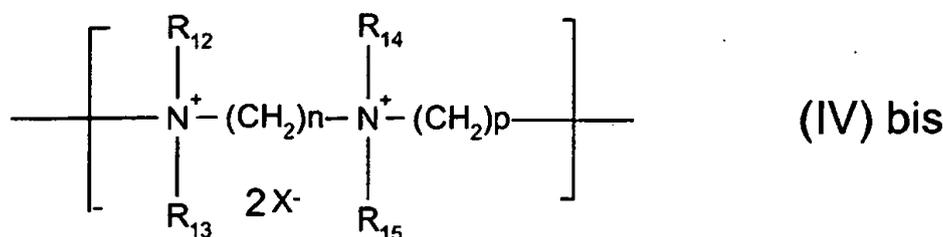
donde:

p representa un número entero que varía de 1 a 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 o a 7 y

5 X<sup>-</sup> es un anión.

6)- los polímeros de diamonio cuaternario que contienen unidades recurrentes de la fórmula (IV)bis siguiente:



donde R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente y n y p son números enteros que varían de 2 a 20.

10 5. Composición según la reivindicación 4, caracterizada por el hecho de que, en la fórmula (V) de los polímeros del apartado (5), p es igual a 3 y

a) D representa un grupo  $-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$  y X representa un átomo de cloro,

b) D representa un grupo  $-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-$  y X representa un átomo de cloro,

c) D representa el valor cero y X representa un átomo de cloro y

15 d) un "Block Copolymer" formado por unidades correspondientes a los polímeros descritos en los apartados a) y c).

6. Composición según la reivindicación 4, caracterizada por el hecho de que, en la fórmula (IV)bis, apartado 6, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub> representan un radical metilo y n = 3, p = 6 y X = Cl, o R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> representan un radical metilo, R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub> representan un radical etilo y n = p = 3 y X = Br.

20 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por representar los ácidos éter carboxílicos oxialquilizados o sus sales en peso de un 2 a un 15% y preferiblemente de un 3 a un 10% del peso total de la composición.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por representar los tensioactivos no iónicos en peso de un 2 a un 40% y preferiblemente de un 4 a un 20% del peso total de la composición.

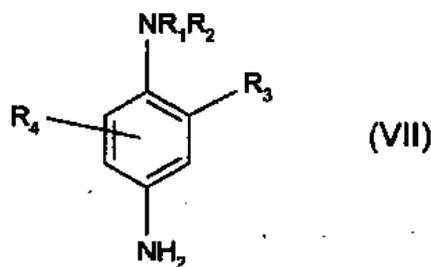
9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por representar los polímeros catiónicos o anfotéricos de densidad de carga catiónica  $\geq 2$  meq/gramo en peso de un 0,01% a un 10% y preferiblemente de un 0,2% a un 5% del peso total de la composición.

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

11. Composición según la reivindicación 10, caracterizada por contener al menos una base de oxidación.

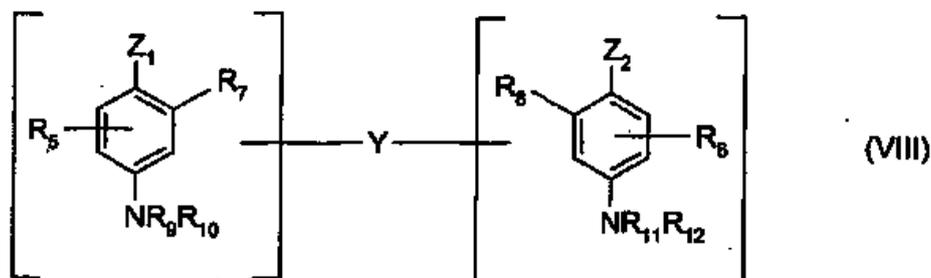
12. Composición según las reivindicaciones 10 ó 11, caracterizada por seleccionar las bases de oxidación entre las orto- o parafenilendiaminas, las bases dobles, los orto- o paraaminofenoles y las bases heterocíclicas, así como las sales de adición de estos compuestos con un ácido.

13. Composición según la reivindicación 12, caracterizada por seleccionar las parafenilendiaminas entre los compuestos de la fórmula (VII) siguiente:



donde:

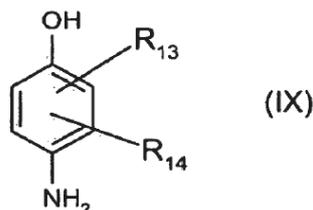
- 5  $R_1$  representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo  $C_1-C_4$ , monohidroxialquilo  $C_1-C_4$ , polihidroxialquilo  $C_2-C_4$ , alcoxi( $C_1-C_4$ )alquilo( $C_1-C_4$ ) o alquilo  $C_1-C_4$  sustituido por un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-aminofenilo;
- $R_2$  representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo  $C_1-C_4$ , monohidroxialquilo  $C_1-C_4$  o 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;
- 10  $R_1$  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 más grupos alquilo, hidroxilo o ureido;
- $R_3$  representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo  $C_1-C_4$ , sulfato, 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  $C_1-C_4$ .
- 15 14. Composición según la reivindicación 12, caracterizada por seleccionar las bases dobles entre los compuestos de la estructura (VIII) siguiente:



donde:

- 20 -  $Z_1$  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 alqueno de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada, que puede estar interrumpida o terminada por uno o más grupos nitrogenados y/o por uno o más heteroátomos tales como átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno y eventualmente sustituida por uno o más radicales hidroxilo o alcoxi  $C_1-C_6$ ;
- 25 -  $R_5$  y  $R_6$  representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo  $C_1-C_4$ , monohidroxialquilo  $C_1-C_4$ , polihidroxialquilo  $C_2-C_4$  o 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 (VIII) no llevan más que un solo brazo de unión Y por molécula.
- 30 15. Composición según las reivindicaciones 13 ó 14, 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, monohidroxialquil( $C_1-C_4$ )amino, imidazolínio y amonio.
16. Composición según la reivindicación 12, caracterizada por seleccionar los paraaminofenoles entre los

compuestos de la estructura (IX) siguiente:



donde:

- 5 R<sub>13</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- R<sub>14</sub> representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).
17. Composición según la reivindicación 12, caracterizada por seleccionar las bases heterocíclicas entre los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, entre ellos las pirazolopirimidinas, y los derivados pirazólicos.
- 10 18. Composición según las reivindicaciones 10 a 17, 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.
- 15 19. Composición según la reivindicación 10, 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.
20. Composición según las reivindicaciones 10 ó 19, caracterizada por estar presentes los copulantes en concentraciones del 0,0001 al 10% y preferiblemente del 0,005 al 5% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 20 21. Composición según las reivindicaciones 12 ó 19, 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.
22. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por incluir además colorantes directos.
- 25 23. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por incluir además al menos un agente reductor en cantidades que van del 0,05 al 3% en peso con respecto al peso total de la composición.
24. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por incluir al menos un alcohol graso adicional en una proporción en peso del 0,001 al 20% del peso total de la composición.
- 30 25. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por incluir al menos un polímero asociativo en una proporción del 0,01 al 10% del peso total de la composición.
26. 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 obtenida por mezcla de una composición colorante tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25 y de una composición oxidante que contiene al menos un agente oxidante.
- 35 27. Composición según la reivindicación 26, 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 donador o cofactor respectivo.
28. Composición según la reivindicación 27, caracterizada por ser el agente oxidante el peróxido de hidrógeno.
- 40 29. Composición según la reivindicación 28, caracterizada por ser el agente oxidante una solución de agua oxigenada cuyo título varía de 1 a 40 volúmenes.
30. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por poseer un pH de 3 a 12.

31. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 30, caracterizada por representar los ácidos éter carboxílicos oxialquilénados o sus sales en peso de un 0,5 a un 15% y preferiblemente de un 0,7 a un 10% del peso total de la composición.

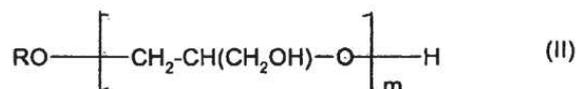
5 32. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 30, caracterizada por representar los tensioactivos no iónicos en peso de un 0,5 a un 40% y preferiblemente de un 1 a un 20% del peso total de la composición.

33. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 30, caracterizada por representar los polímeros catiónicos o anfotéricos de densidad de carga catiónica  $\geq 2$  meq/gramo en peso de un 0,0025% a un 10% y preferiblemente de un 0,05% a un 5% del peso total de la composición.

10 34. Procedimiento de tinción de las fibras queratínicas, en particular para fibras queratínicas humanas y más en particular para el cabello, caracterizado 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, 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, incluyendo además la composición colorante y la composición oxidante, y repartidos indistintamente entre ellas dos, al menos un ácido éter carboxílico polioxialquilénado o una de sus sales, al menos un agente tensioactivo no iónico y al menos un polímero catiónico o anfotérico cuya densidad de carga catiónica es superior o igual a 2 meq/gramo, los tensioactivos no iónicos se seleccionan del grupo formado por:

20 2) los alcoholes grasos que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono y oxietilénados por 1 a 10 moles de óxido de etileno,

2) los alcoholes grasos mono- o poli-glicerolados de fórmula (II) siguiente:



en la que:

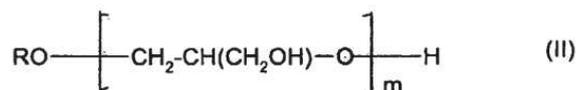
25 R representa un radical saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 40 átomos de carbono y preferiblemente de 10 a 30 átomos de carbono;

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

30 35. Procedimiento de tinción de las fibras queratínicas, en particular para fibras queratínicas humanas y más en particular para el cabello, caracterizado 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, 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, incluyendo además la composición colorante o la composición oxidante, y reunidos en la misma composición, al menos un ácido éter carboxílico polioxialquilénado o una de sus sales al menos un agente tensioactivo no iónico y al menos un polímero catiónico o anfotérico cuya densidad de carga catiónica es superior o igual a 2 meq/gramo, los tensioactivos no iónicos se seleccionan del grupo formado por:

3) los alcoholes grasos que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono y oxietilénados por 1 a 10 moles de óxido de etileno,

40 2) los alcoholes grasos mono- o poli-glicerolados de fórmula (II) siguiente:



en la que:

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

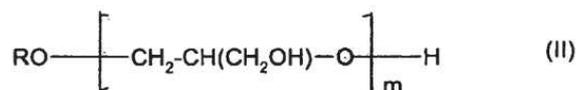
45 m representa un número que va de 1 a 30 y preferiblemente de 1 a 10, al menos un agente tensioactivo no iónico y al menos un polímero catiónico o anfotérico cuya densidad de carga catiónica es superior o igual a 2 meq/gramo.

36. Procedimiento según la reivindicación 34 ó 35, caracterizado por consistir en aplicar sobre las fibras queratínicas secas o húmedas la composición lista para su empleo, preparada 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.

37. Dispositivo de varios compartimentos o «Kit» para la tinción de las fibras queratínicas humanas y más en particular 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 de que otro compartimento guarda una composición oxidante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, un agente oxidante, incluyendo además la composición colorante y la composición oxidante, y repartidos indistintamente entre ellas dos, al menos un ácido éter carboxílico polioxialquilenado o una de sus sales de fórmula (I) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, al menos un agente tensioactivo no iónico y al menos un polímero catiónico o anfotérico cuya densidad de carga catiónica es superior o igual a 2 meq/gramo, los tensioactivos no iónicos se seleccionan del grupo formado por:

4) los alcoholes grasos que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono y oxietilenados por 1 a 10 moles de óxido de etileno,

2) los alcoholes grasos mono- o poli-glicerolados de fórmula (II) siguiente:



en la que:

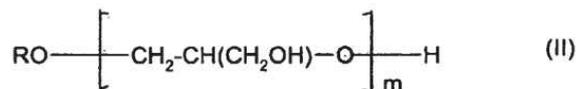
R representa un radical saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 40 átomos de carbono y preferiblemente de 10 a 30 átomos de carbono;

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

38. Dispositivo de varios compartimentos o «Kit» para la tinción de las fibras queratínicas humanas y más en particular 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 de que otro compartimento guarda una composición oxidante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, un agente oxidante, incluyendo además la composición colorante o la composición oxidante, y reunidos en la misma composición, al menos un ácido éter carboxílico polioxialquilenado o una de sus sales de fórmula (I) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, al menos un agente tensioactivo no iónico y al menos un polímero catiónico o anfotérico cuya densidad de carga catiónica es superior o igual a 2 meq/gramo, los tensioactivos no iónicos se seleccionan del grupo formado por:

5) los alcoholes grasos que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono y oxietilenados por 1 a 10 moles de óxido de etileno,

2) los alcoholes grasos mono- o poli-glicerolados de fórmula (II) siguiente:



en la que:

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

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