

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 741**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/42** (2006.01)

**A61K 8/87** (2006.01)

**A61K 8/34** (2006.01)

**A61Q 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03292935 .8**

96 Fecha de presentación: **26.11.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1426032**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2004**

54 Título: **Composición de teñido por oxidación para fibras queratínicas que comprende un alcohol graso no oxialquilinado, un colorante de oxidación, un polímero asociativo y una amida de una alcanolamina y de ácido graso de C14-C30**

30 Prioridad:  
**06.12.2002 FR 0215476**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2012**

73 Titular/es:  
**L'OREAL  
14, RUE ROYALE  
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:  
**Cottard, Francois y  
Rondeau, Christine**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 376 741 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de teñido por oxidación para fibras queratínicas que comprende un alcohol graso no oxialquileno, un colorante de oxidación, un polímero asociativo y una amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub>

5 La presente invención se refiere a una composición de teñido por oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas y más particularmente del cabello, que comprende al menos un colorante de oxidación, al menos un alcohol graso no oxialquileno, al menos un polímero asociativo y al menos una amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub>.

10 Se conoce el teñido de las fibras queratínicas y en particular del cabello humano con unas composiciones de teñido que contienen unos precursores de colorantes de oxidación, generalmente denominados "bases de oxidación", en particular unas orto o para-fenilendiaminas, unos orto o para-aminofenoles, y unas bases heterocíclicas.

15 Los precursores de colorantes de oxidación son unos 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 resulta bien de una condensación oxidativa de las "bases de oxidación" sobre sí mismas, o bien de una condensación oxidativa de las "bases de oxidación" sobre unos compuestos modificadores de coloración, o "acopladores" que están generalmente presentes en las composiciones tintóreas utilizadas en el teñido por oxidación y están representados más particularmente por metafenilendiaminas, meta-aminofenoles y metadifenoles, y algunos compuestos heterocíclicos.

La variedad de las moléculas utilizadas, que están constituidas por un lado por las "bases de oxidación" y, por otro lado por los "acopladores" permite la obtención de un paleta muy rica en colorido.

20 Las composiciones que contienen unos colorantes de oxidación y que se mezclan antes del uso con un oxidante se presentan frecuentemente en forma de cremas a base de agua que comprenden de manera clásica unos alcoholes grasos y a veces unos jabones o polímeros asociativos. Estas cremas presentan una cantidad importante de alcoholes grasos, a fin de asegurar la consistencia y estabilidad del medio.

25 Sin embargo, la solicitante ha comprobado que estas composiciones tintóreas presentaban una evolución de la viscosidad en el tiempo, que se traduce en una degradación de la facilidad de mezcla con el agente oxidante y una degradación de las cualidades de uso.

Además, los documentos WO 01/45651, WO 01/68403 y EP 114255 describen unas composiciones tintóreas a base de colorantes de oxidación, de alcoholes grasos no oxialquilenos, de polímeros asociativos y de ácido de alcanolamina y ácidos grasos de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub>.

30 Ahora bien, después de importantes investigaciones llevadas a cabo sobre esta cuestión, la solicitante acaba de descubrir ahora que las composiciones de teñido por oxidación que comprenden un colorante por oxidación, un alcohol graso no oxialquileno, un polímero asociativo seleccionado entre los polímeros anfífilos, y una amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub>, estando comprendida entre 5 y 20 la relación en peso de la amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub> sobre el polímero asociativo, presentan una consistencia satisfactoria y una viscosidad estable en el tiempo, sin que sea necesario aumentar la concentración en alcoholes grasos.

La presente invención tiene así por objeto una composición para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, caracterizada por que comprende, en un medio apropiado para el tinte,

- 40 a) al menos un colorante por oxidación,  
 b) al menos un alcohol graso no oxialquileno,  
 c) al menos un polímero asociativo seleccionado entre los polímeros anfífilos, y  
 d) al menos una amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub>, estando comprendida entre 5 y 20 la relación en peso de la amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub> sobre el polímero asociativo.

45 Otro objeto de la invención se refiere a una composición lista para el uso para el tinte de las fibras queratínicas que comprende al menos un colorante de oxidación, al menos un alcohol graso no oxialquileno, al menos un polímero asociativo, al menos una amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub>, y un agente oxidante.

50 Por "composición lista para el uso" se entiende, en el sentido de la invención, la composición destinada a ser aplicada tal cual sobre las fibras queratínicas, es decir, que esta se puede almacenar tal cual antes de su uso o resultar de la mezcla extemporánea de dos o más composiciones.

La solicitud describe igualmente un procedimiento de teñido por oxidación de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que consiste en aplicar sobre las fibras una composición

5 (A) que contiene, en un medio apropiado para el tinte, al menos un colorante de oxidación, al menos un alcohol graso no oxialquileno, al menos un polímero asociativo seleccionado entre los polímeros anfífilos, y al menos una amida de una alcanolamina y de un ácido graso de  $C_{14}-C_{30}$ , estando comprendida entre 5 y 20 la relación en peso de la amida de una alcanolamina y de un ácido graso de  $C_{14}-C_{30}$  sobre el polímero asociativo, siendo el color revelado a un pH alcalino, neutro o ácido, con la ayuda de una composición (B) que contiene al menos un agente oxidante, que se mezcla justo en el momento del uso con la composición (A) o que se aplica secuencialmente sin aclarado intermedio.

10 La solicitud describe dispositivos de tinte de varios compartimientos o "kits" de varios compartimientos para el tinte por oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello. Un dispositivo puede incluir un primer compartimiento que contiene al menos un colorante de oxidación, al menos un alcohol graso no oxialquileno, al menos un polímero asociativo seleccionado entre los polímeros anfífilos, y al menos una amida de una alcanolamina y de un ácido graso de  $C_{14}-C_{30}$ , estando comprendida entre 5 y 20 la relación en peso de la amida de una alcanolamina y de un ácido graso de  $C_{14}-C_{30}$  sobre el polímero asociativo, y un segundo compartimiento que contiene un agente oxidante.

15 Otras características, aspectos, objetos y ventajas de la invención aparecerán todavía más claramente con la lectura de la descripción y de los ejemplos que siguen.

La amida de una alcanolamina y de un ácido graso de  $C_{14}-C_{30}$  se selecciona preferiblemente entre las amidas de una alcanolamina de  $C_2-C_{10}$  y de un ácido graso de  $C_{14}-C_{30}$ , y más preferiblemente entre las amidas de una alcanolamina de  $C_2-C_{10}$  y de un ácido graso de  $C_{14}-C_{22}$ .

20 La amida de una alcanolamina y de un ácido graso de  $C_{14}-C_{30}$  se selecciona preferiblemente entre:

- la dietanolamida de ácido oleico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial MEXANYL<sup>®</sup> GT, por la compañía CHIMEX,
- la monoetanolamida de ácido mirístico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial COMPERLAN<sup>®</sup> MM por la compañía COGNIS,
- 25 - la dietanolamida de ácidos grasos de soja, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial COMPERLAN<sup>®</sup> VOD por la compañía COGNIS,
- la etanolamida de ácido esteárico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial MONAMID<sup>®</sup> S, por la compañía UNIQEMA,
- 30 - la monoisopropanolamida de ácido oleico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial WITCAMIDE<sup>®</sup> 61, por la compañía WITCO,
- la dietanolamida de ácido linoleico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial PURTON<sup>®</sup> SFD por la compañía ZSCHIMMER SCHWARZ,
- la monoetanolamida de ácido esteárico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial MONAMID<sup>®</sup> 972, por la compañía ICI/UNIQEMA,
- 35 - la monoetanolamida de ácido behénico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial INCROMIDE<sup>®</sup> BEM de CRODA,
- la monoisopropanolamida de ácido isoesteárico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial WITCAMIDE<sup>®</sup> SPA por la compañía WITCO,
- 40 - la dietanolamida de ácido erúxico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial dietanolamida de ácido erúxico por la compañía STEARINERIES DUBOIS,
- la monoetanolamida de ácido ricinoleico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial monoetanolamida ricinoleica por la compañía STEARINERIES DUBOIS.

45 La amida de una alcanolamina y de un ácido graso de  $C_{14}-C_{30}$  está presente en la composición en unas proporciones en peso comprendidas preferiblemente entre 0,1 y 10%, y más preferiblemente entre 1 y 5% del peso total de la composición.

El alcohol graso no oxialquileno según la invención puede ser saturado o insaturado, lineal o ramificado.

Entre estos alcoholes grasos se prefieren los de  $C_{12}-C_{22}$ .

Entre ellos se pueden citar los alcoholes láurico, cetílico, estearílico, oleico, behénico, linoleico, undecilénico, palmitoleico, araquidónico, erúxico, y sus mezclas.

El alcohol graso no oxialquilenado está presente en la composición en unas proporciones en peso comprendidas preferiblemente entre 0,1 y 20%, y más preferiblemente entre 1 y 10% del peso total de la composición.

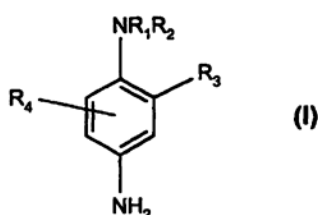
Los colorantes de oxidación que se pueden utilizar según la invención se seleccionan entre las bases de oxidación y/o los acopladores.

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

Las bases de oxidación que se pueden utilizar en el ámbito de la presente invención se seleccionan entre las clásicamente conocidas en el teñido por oxidación, y entre las cuales se pueden citar en particular las orto- y para-fenilendiaminas, las bases dobles, los orto y para-aminofenoles, las bases heterocíclicas, así como sus sales de adición con un ácido.

- 10 Se pueden citar en particular:

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



en la que:

- 15 R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroalquilo de 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>), alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-aminofenilo;

R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o polihidroalquilo de 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 de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con un grupo nitrogenado;

- 20 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden formar, igualmente, con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 cadenas opcionalmente sustituido con 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 de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo, carboxi, monohidroalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroalcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acetilaminoalcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mesilaminoalcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o carbamoilaminoalcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

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

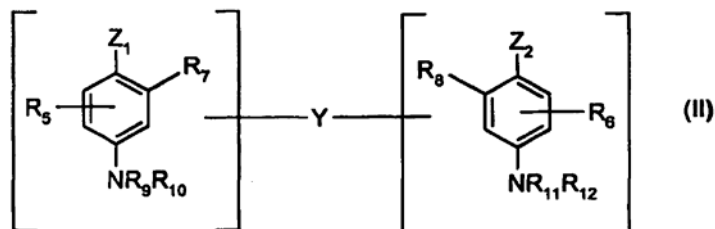
- 25 Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (I) anterior, se pueden citar en particular los radicales amino, monoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohidroalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinio y amonio.

- 30 Entre las parafenilendiaminas de fórmula (I) anterior, se pueden citar, más particularmente, parafenilendiamina, paratoluilendiamina, 2-cloro-parafenilendiamina, 2,3-dimetil-parafenilendiamina, 2,6-dimetil-parafenilendiamina, 2,6-dietil-parafenilendiamina, 2,5-dimetil-parafenilendiamina, N,N-dimetil-parafenilendiamina, N,N-dietil-parafenilendiamina, N,N-dipropil-parafenilendiamina, 4-amino-N,N-dietil-3-metil-anilina, N,N-bis-(β-hidroxietil)-parafenilendiamina, 4-N,N-bis-(β-hidroxietil)-amino-2-metil-anilina, 4-N,N-bis-(β-hidroxietil)-amino-2-cloro-anilina, 2-β-hidroxietil-parafenilendiamina, 2-fluoro-parafenilendiamina, 2-isopropil-parafenilendiamina, N-(β-hidroxipropil)-parafenilendiamina, 2-hidroximetil-parafenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-parafenilendiamina, N,N-(etil,β-hidroxietil)-parafenilendiamina, N-(β,γ-dihidroxipropil)-parafenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-parafenilendiamina, N-fenil-parafenilendiamina, 2-β-hidroxietiloxi-parafenilendiamina, 2-β-acetilaminoetiloxi-parafenilendiamina, N-(β-metoxietil)-parafenilendiamina, 2-metil-1-N-β-hidroxietil-parafenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

- 40 Entre las parafenilendiaminas de fórmula (I) anterior, se prefieren muy especialmente parafenilendiamina, paratoluilendiamina, 2-isopropil-parafenilendiamina, 2-β-hidroxietil-parafenilendiamina, 2-β-hidroxietiloxi-parafenilendiamina, 2,6-dimetil-parafenilendiamina, 2,6-dietil-parafenilendiamina, 2,3-dimetil-parafenilendiamina, N,N-bis-(β-hidroxietil)-parafenilendiamina, 2-cloro-parafenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

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

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



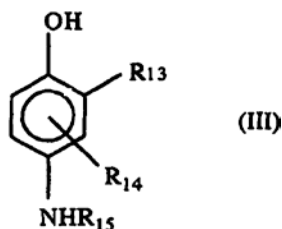
5 en la que:

- $Z_1$  y  $Z_2$ , idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o  $-NH_2$  que puede ser sustituido con un radical alquilo de  $C_1-C_4$  o con un brazo de enlace Y;
- el brazo de enlace Y representa una cadena de alquileo que tiene 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, azufre o nitrógeno, y opcionalmente sustituida con uno o más radicales hidroxilo o alcoxi de  $C_1-C_6$ ;
- $R_5$  y  $R_6$  representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_4$ , monohidroxiálquilo de  $C_1-C_4$ , polihidroxiálquilo de  $C_2-C_4$ , aminoalquilo de  $C_1-C_4$  o un brazo de enlace 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 enlace Y o un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ; entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) no tienen más que un sólo brazo de enlace Y por molécula.

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

- 20 Entre las bases dobles de fórmulas (II) anteriores, se pueden citar más particularmente N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propanol, N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-etilendiamina, N,N'-bis-(4'-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-(4'-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-(etil)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-metilfenil)-etilendiamina, 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano, y sus sales de adición con un ácido.
- 25 Entre estas bases dobles de fórmula (II), se prefieren particularmente el N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propanol, el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano o una de sus sales de adición con un ácido.

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



30 en la que:

$R_{13}$  representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como el flúor, un radical alquilo de  $C_1-C_4$ , monohidroxiálquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi( $C_1-C_4$ )-alquilo( $C_1-C_4$ ) o aminoalquilo de  $C_1-C_4$ , o hidroxiálquil( $C_1-C_4$ )aminoalquilo de  $C_1-C_4$ .

35  $R_{14}$  representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno tal como el flúor, un radical alquilo de  $C_1-C_4$ , monohidroxiálquilo de  $C_1-C_4$ , polihidroxiálquilo de  $C_2-C_4$ , aminoalquilo de  $C_1-C_4$ , cianoalquilo de  $C_1-C_4$  o alcoxi( $C_1-C_4$ )-alquilo( $C_1-C_4$ ).

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

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

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

10 - (V) entre las bases heterocíclicas que se pueden utilizar como bases de oxidación en las composiciones tintóreas conformes a la invención, se pueden citar más particularmente 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 particularmente los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, como 2,5-diamino-piridina, 2-(4-metoxifenil)amino-3-amino-piridina, 2,3-diamino-6-metoxi-piridina, 2-( $\beta$ -metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina, 3,4-diamino-piridina, y sus sales de adición con un ácido.

15 Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar más particularmente los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes alemana DE 2 359 399 o japonesas JP 88-169 571 y JP 91-10659 o en la solicitud de patente WO 96/15765, como 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina, 2,5,6-triaminopirimidina, y los derivados pirazolo-pirimidínicos tales como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2 750 048 y entre los cuales se pueden citar pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 2,5-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; 2,7-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; 3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ol; 3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; 2-(3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol; 2-(7-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol; 2-[(3-amino-pirazol-[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol; 2-[(7-amino-pirazol-[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol; 5,6-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 2,6-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 2,5,N7,N7-tetrametil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilamino-pirazol-[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.

20 Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar más particularmente los compuestos descritos en las patentes DE 3 843 892, DE 4 133 957 y en las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE 195 43 988, como 4,5-diamino-1-metil-pirazol, 3,4-diamino-pirazol, 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)-pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetil-pirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenil-pirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenil-pirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazino-pirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietil)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietil)-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetil-pirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metil-pirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropil-pirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropil-pirazol, 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetil-pirazol, 3,4,5-triamino-pirazol, 1-metil-3,4,5-triamino-pirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilamino-pirazol, 3,5-diamino-4-( $\beta$ -hidroxietil)amino-1-metil-pirazol, y sus sales de adición con un ácido.

35 Según la presente invención, las bases de oxidación representan preferiblemente de 0,0005 a 12% en peso del peso total de la composición, y aún más preferiblemente de 0,005 a 8% en peso de este peso.

40 Los acopladores que se pueden utilizar en el procedimiento de teñido según la invención, son los clásicamente utilizados en las composiciones de teñido por oxidación, es decir los meta-aminofenoles, las metafenilendiaminas, los metadifenoles, los naftoles y los acopladores heterocíclicos tales como, por ejemplo, los derivados indólicos, los derivados indolínicos, el sesamol y sus derivados, los derivados piridínicos, los derivados de pirazolotriazoles, 45 pirazonas, los indazoles, los bencimidazoles, los benzotiazoles, los benzoxazoles, los 1,3-benzodioxoles, las quinolinas, y sus sales de adición con un ácido.

Estos acopladores se seleccionan más particularmente entre 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietiloxi)-benceno, 2-metil-5-amino-fenol, 5-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-2-metil-fenol, 3-amino-fenol, 1,3-dihidroxi-benceno, 1,3-dihidroxi-2-metil-benceno, 4-cloro-1,3-dihidroxi-benceno, 2-amino-4-( $\beta$ -hidroxietilamino)-1-metoxi-benceno, 1,3-diamino-benceno, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propano, sesamol, 1-amino-2-metoxi-4,5-metilendioxi-benceno,  $\alpha$ -naftol, 6-hidroxi-indol, 4-hidroxi-indol, 4-hidroxi-N-metilindol, 6-hidroxi-indolina, 2,6-dihidroxi-4-metil-piridina, 1-H-3-metil-pirazol-5-ona, 1-fenil-3-metil-pirazol-5-ona, 2-amino-3-hidroxipiridina, 3,6-dimetil-pirazol-[3,2-c]-1,2,4-tiazol, 2,6-dimetil-pirazol-[1,5-b]-1,2,4-triazol, y sus sales de adición con un ácido.

50 Cuando están presentes, estos acopladores representan preferiblemente de 0,0001 a 10% en peso del peso total de la composición, y aún más preferiblemente de 0,005 a 5% en peso.

De manera general, las sales de adición con un ácido de las bases de oxidación y acopladores son particularmente seleccionadas entre los clorhidratos, bromohidratos, sulfatos y tartratos, lactatos y acetatos.

La composición según la invención puede aún contener, además de los colorantes de oxidación definidos anteriormente, unos colorantes directos para enriquecer los matices en reflejos. Estos colorantes directos pueden ser particularmente seleccionados entre los colorantes nitrados, azoicos o antraquinónicos, neutros, catiónicos o aniónicos, en la proporción ponderal de 0,001 a 20% y preferentemente de 0,01 a 10% del peso total de la composición.

Los polímeros asociativos son unos polímeros cuyas moléculas son capaces, en el medio de formulación, de asociarse entre sí o con unas moléculas de otros compuestos.

Los polímeros asociativos son unos polímeros anfífilos, es decir, unos polímeros que constan de una o varias partes hidrófilas que los hacen solubles en agua y una o varias zonas hidrófobas (que comprenden al menos una cadena grasa), mediante las cuales los polímeros interactúan y se asocian entre sí o con otras moléculas.

Los polímeros asociativos anfífilos según la invención se pueden seleccionar entre los polímeros asociativos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros.

Los polímeros asociativos anfífilos según la invención se seleccionan entre los polímeros asociativos que comprenden al menos una cadena grasa. La cadena grasa consta preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono, y aún más preferiblemente de 10 a 30 átomos de carbono.

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

- (I) los que comprenden al menos un resto hidrófilo, y al menos un resto éter de alilo de cadena grasa, más particularmente aquellos cuyo resto hidrófilo está constituido por un monómero aniónico insaturado etilénico, más particularmente aún por un ácido carboxílico vinílico y muy particularmente por un ácido acrílico o un ácido metacrílico, o las mezclas de estos, y cuyo resto éter de alilo de cadena grasa corresponde al monómero de fórmula (I) siguiente:



en la que R' designa H o CH<sub>3</sub>, B designa el radical etilenoxi, n es nulo o designa un número entero que oscila entre 1 y 100, R designa un radical hidrocarbonado seleccionado entre los radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilo, que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 24, y más particularmente aún de 12 a 18 átomos de carbono. Un resto de fórmula (I) más particularmente preferido es un resto en el que R' designa H, n es igual a 10, y R designa un radical estearilo (C<sub>18</sub>).

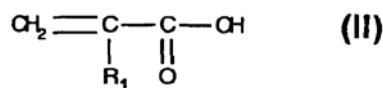
Polímeros anfífilos aniónicos de este tipo son descritos y preparados según un procedimiento de polimerización en emulsión en la patente EP-0 216 479.

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

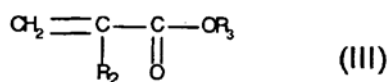
Entre estos últimos, se prefieren muy particularmente los terpolímeros reticulados de ácido metacrílico, de acrilato de etilo, de polietilenglicol (10 OE), éter de alcohol estearílico (Steareth 10), en particular los comercializados por la compañía ALLIED COLLOIDS bajo las denominaciones SALCARE SC80 y SALCARE SC90, que son emulsiones acuosas al 30% de un terpolímero reticulado de ácido metacrílico, de acrilato de etilo y de éter de steareth-10-alilo (40/50/10).

- (II) los que comprenden al menos un resto hidrófilo de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico, y al menos un resto hidrófobo de tipo éster de alquilo (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) de ácido carboxílico insaturado.

Preferiblemente, estos polímeros se seleccionan entre aquellos cuyo resto hidrófilo de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico corresponde al monómero de fórmula (II) siguiente:



en la que R<sub>1</sub> designa H o CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, es decir, los restos de ácido acrílico, metacrílico o etacrílico, y cuyo resto hidrófobo de tipo éster de alquilo (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) de ácido carboxílico insaturado corresponde al monómero de fórmula (III) siguiente:



en la que R<sub>2</sub> designa H o CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (es decir, los restos acrilatos, metacrilatos o etacrilatos) y preferiblemente H (restos acrilato) o CH<sub>3</sub> (restos metacrilato), designando R<sub>3</sub> un radical alquilo de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> y preferiblemente de C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

5 Los ésteres de alquilos(C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) de ácidos carboxílicos insaturados conformes a la invención comprenden, 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 leurilo, el metacrilato de estearilo, el metacrilato de decilo, el metacrilato de isodecilo y el metacrilato de dodecilo.

Polímeros aniónicos de este tipo están descritos y preparados por ejemplo según las patentes US-3 915 921 y 4 509 949.

10 Entre este tipo de polímeros asociativos aniónicos de cadena grasa, se utilizarán más particularmente unos polímeros formados a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

(i) esencialmente ácido acrílico,

(ii) un éster de fórmula (III) descrita antes y en la que R<sub>2</sub> designa H o CH<sub>3</sub>, designando R<sub>3</sub> un radical alquilo que tiene de 12 a 22 átomos de carbono,

15 (iii) y un agente reticulante, que es un monómero insaturado polietilénico copolimerizable conocido, como ftalato de dialilo, (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, dimetacrilato de (poli)etilenglicol, y metilen-bis-acrilamida.

20 Entre este tipo de polímeros asociativos aniónicos de cadena grasa, se utilizarán más particularmente aquellos constituidos por un 95 a 60% en peso de ácido acrílico (resto hidrófilo), 4 a 40% en peso de acrilato de alquilo de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (resto hidrofobo) y 0 a 6% en peso de monómero polimerizable reticulante, o bien aquellos constituidos por un 98 a 96% en peso de ácido acrílico (resto hidrófilo), 1 a 4% en peso de acrilato de alquilos de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (resto hidrofobo) y 0,1 a 0,6% en peso de monómero polimerizable reticulante tal como los descritos anteriormente.

Entre dichos polímeros anteriores, se prefieren muy especialmente según la presente invención, los productos comercializados por la compañía GOODRICH bajo las denominaciones comerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, y aún más preferiblemente el PEMULEN TR1, y el producto comercializado por la compañía S.E.P.P.I.C. bajo la denominación COATEX SX.

25 - (III) los terpolímeros de anhídrido maleico/ $\alpha$ -olefina de C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maleato de alquilo tal como el producto (copolímero anhídrido maleico/ $\alpha$ -olefina de C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maleato de isopropilo) vendido con el nombre de PERFORMA V 1608 por la compañía NEWPHASE TECHNOLOGIES.

- (IV) los terpolímeros acrílicos que comprenden:

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

30 (b) aproximadamente 20 a 80% en peso de monómero de insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica no tensioactiva diferente de (a),

(c) aproximadamente 0,5 a 60% en peso de mono-uretano no iónico que es el producto de reacción de un tensioactivo monohídrico con un monoisocianato de insaturación monoetilénica,

35 tales como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0173109 y más particularmente el descrito en el ejemplo 3, a saber, un terpolímero ácido metacrílico/acrilato de metilo/dimetil metaisopropenil bencil isocianato de alcohol behenílico etoxilado (40 OE) en dispersión acuosa al 25%.

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

40 Preferiblemente, estos compuestos comprenden también como monómero un éster de ácido carboxílico de insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica, y de alcohol de C1-C4.

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

Los polímeros asociativos de cadena grasa de tipo no iónico, utilizados según la invención, se seleccionan preferiblemente entre:

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

Como ejemplo se pueden citar:

- las hidroxietilcelulosas modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa tales como grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, o sus mezclas, y en los que los grupos alquilo son preferiblemente de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, como



- el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alquilos de C<sub>16</sub>) comercializado por la compañía AQUALON, o el producto BERMOCOLL EHM 100 comercializado por la compañía BEROL NOBEL,
- las modificadas por grupos polialquileglicol éter de alquilfenol, tal como el producto AMERCELL POLYMER HM-1500 (polietilenglicol (15) éter de nonil fenol) comercializado por la compañía AMERCHOL.
- 5 - (2) los hidroxipropilguares modificados por grupos que comprenden al menos una cadena grasa tal como el producto ESAFLOR HM 22 (cadena de alquilo de C<sub>22</sub>) comercializado por la compañía LAMBERTI, los productos RE210-18 (cadena de alquilo de C<sub>14</sub>) y RE205-1 (cadena de alquilo de C<sub>20</sub>) comercializados por la compañía RHONE POULENC.
- (3) los copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena grasa;
- 10 A título de ejemplo se pueden citar:
- los productos ANTARON V216 o GANEX V216 (copolímero vinilpirrolidona/hexadeceno) comercializado por la compañía I.S.P.
  - los productos ANTARON V220 o GANEX V220 (copolímero vinilpirrolidona/eicoseno) comercializado por la compañía I.S.P.
- 15 - (4) los copolímeros de metacrilatos o acrilatos de alquilos de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y de monómeros anfífilos que comprenden al menos una cadena grasa, tal como, por ejemplo, el copolímero acrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietilenado comercializado por la compañía GOLDSCHMIDT bajo la denominación de ANTIL 208.
- (5) los copolímeros de metacrilatos o acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que comprenden al menos una cadena grasa, tal como por ejemplo el copolímero metacrilato de polietilenglicol/metacrilato de laurilo.
- 20 - (6) los poliuretanos poliéteres que constan en su cadena, simultáneamente, de unas secuencias hidrófilas de naturaleza muy a menudo polioxietilenada y unas secuencias hidrófobas que pueden ser enlaces alifáticos solos y/o enlaces cicloalifáticos y/o aromáticos.
- (7) los polímeros de estructura aminoplasto-éter que poseen al menos una cadena grasa, tales como los compuestos PURE THIX propuestos por la compañía SUD-CHEMIE.
- 25 Preferiblemente, los poliéteres poliuretanos constan de al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas, que tienen de 8 a 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, pudiendo las cadenas hidrocarbonadas ser cadenas colgantes o cadenas en el extremo de secuencia hidrófila. En particular, es posible que se prevean una o varias cadenas colgantes. Además, el polímero puede constar de una cadena hidrocarbonada en un extremo o en los dos extremos de una secuencia hidrófila.
- 30 Los poliéteres poliuretanos pueden ser multisequenciados, en particular en forma de tribloque. Las secuencias hidrófobas pueden estar en cada extremidad de la cadena (por ejemplo: copolímero tribloque de secuencia central hidrófila) o repartidas al mismo tiempo en las extremidades en la cadena (copolímero multisequenciado, por ejemplo). Estos mismos polímeros pueden estar asimismo en injertos o en estrella.
- Los poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa pueden ser copolímeros tribloques cuya secuencia hidrófila es una cadena polioxietilenada que tiene 50 a 1000 grupos oxietilenados. Los poliéteres poliuretanos no iónicos constan de un enlace de uretano entre las secuencias hidrófilas, de ahí el origen del nombre.
- Por extensión aparecen asimismo entre los poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa, aquellos cuyas secuencias hidrófilas están enlazadas a las secuencias lipófilas por otros enlaces químicos.
- 40 Como ejemplo de poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa que se pueden utilizar en la invención, se pueden utilizar, asimismo, el Rhéolate 205 de función urea comercializado por la compañía RHEOX o también los Rhéolates 208, 204 ó 212, así como el Acrysol RM 184, el Aculyn 44 y el Aculyn 46 de la compañía ROHM & HAAS [el ACULYN 46 es un policondensado de polietilenglicol de 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol esteárico y de bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (SMDI), de 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y agua (81%); el ACULYN 44 es un policondensado de polietilenglicol de 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (SMDI), de 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y agua (26%)].
- 45 Se puede citar asimismo el producto ELFACOS T210 de cadena alquilo de C<sub>12-14</sub> y el producto ELFACOS T212 de cadena alquilo de C<sub>18</sub> de AKZO.
- 50 También se puede utilizar el producto DW 1206B de ROHM & HAAS de cadena alquilo de C<sub>20</sub> y con enlace de uretano, propuesto al 20% de materia seca en agua.

Se pueden utilizar asimismo disoluciones o dispersiones de estos polímeros en particular en agua o en medio hidroalcohólico. Como ejemplos de tales polímeros, se pueden citar Rhéolate 255, Rhéolate 278 y Rhéolate 244 comercializados por la compañía RHEOX. Asimismo, se puede utilizar los productos DW 1206F y DW 1206J comercializados por la compañía ROHM & HAAS. Los poliéteres poliuretanos que se pueden utilizar 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).

Los polímeros asociativos de cadena grasa de tipo catiónico utilizados en la presente invención se seleccionan preferiblemente entre los derivados de celulosa cuaternizada, los poliácridatos de grupos laterales aminados no cíclicos, los poliuretanos catiónicos, las polivinil-lactamas catiónicas y el terpolímero acrílico cuya constitución se da a continuación.

Los derivados de celulosa cuaternizada son, en particular:

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

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

Se pueden indicar como ejemplos de alquilhidroxietil-celulosas cuaternizadas de cadenas grasas de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, las hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por un grupo alquilo de C<sub>12</sub> o C<sub>18</sub> tales como los productos QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alquilo de C<sub>12</sub>) y QUATRISOFT LM-X 529-8 (alquilo de C<sub>18</sub>) comercializados por la compañía AMERCHOL y los productos CRODACEL QM, CRODACEL QL (alquilo de C<sub>12</sub>) y CRODACEL QS (alquilo de C<sub>18</sub>) comercializados por la compañía CRODA.

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

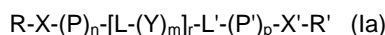
Como ejemplos de poliácridatos de cadenas laterales aminadas, se pueden citar los polímeros 8781-121B o 9492-103 propuestos por la compañía NATIONAL STARCH.

Los poliuretanos asociativos catiónicos según la presente invención se seleccionan más particularmente entre los poliuretanos anfífilos asociativos catiónicos, hidrosolubles o hidrodispersables.

El término "hidrosoluble" o "soluble en agua" que se refiere a los poliuretanos asociativos de la presente invención significa que estos polímeros tienen una solubilidad en agua a temperatura ambiente al menos igual a 1% en peso, es decir, que hasta esta concentración no se puede detectar a simple vista ningún precipitado y la disolución es perfectamente límpida y homogénea.

Se entiende por poliuretanos "hidrodispersables" o "dispersables en agua" unos polímeros que, cuando se ponen en suspensión en agua, forman espontáneamente unos glóbulos que tienen un tamaño medio, medido mediante difusión de la luz en un aparato de tipo Coulter, comprendido entre 5 nm y 600 nm, y en particular entre 5 nm y 500 nm.

La familia de los poliuretanos anfífilos catiónicos según la invención ha sido descrita por la solicitante en la solicitud de patente francesa nº 0009609; y se puede representar mediante la fórmula general (Ia) siguiente:



en la que:

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

X y X', idénticos o diferentes, representan un grupo que consta de una función amina portadora o no de un grupo hidrófobo, 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 consta de una función amina portadora o no de un grupo hidrófobo;

Y representa un grupo hidrófilo;

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, tienen un valor cada uno, independientemente entre sí, entre 0 y 1000;

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

- 5 En un modo de realización preferido de los poliuretanos de la presente invención, los únicos grupos hidrófobos son los grupos R y R' de los extremos de cadena.

Una familia preferida de poliuretanos anfífilos catiónicos es la que corresponde a la fórmula (Ia) descrita antes y en la que:

R y R' representan los dos independientemente un grupo hidrófobo,

- 10 X, X' representan cada uno un grupo L",

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

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

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

- 15 R y R' representan los dos independientemente un grupo hidrófobo, X, X' representan cada uno un grupo L", n y p tienen el valor de 0, y L, L', L", Y y m tienen el significado indicado antes.

El hecho de que n y p valgan 0 significa que estos polímeros no constan de restos derivados de un monómero con función amina, incorporado en el polímero durante 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 unos agentes de alquilación con grupo hidrófobo, es decir, compuestos de tipo RQ o R'Q, en los que R y R' son tal como se han definido antes y Q designa un grupo saliente tal como halogenuro, sulfato, etc.

- 20

Aún otra familia preferida de poliuretanos anfífilos catiónicos es la que corresponde a la fórmula (Ia) anterior en la que:

R y R' representan los dos independientemente un grupo hidrófobo,

- 25 X y X' representan los dos independientemente un grupo que consta de una amina cuaternaria,

n y p tienen el valor cero, y

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

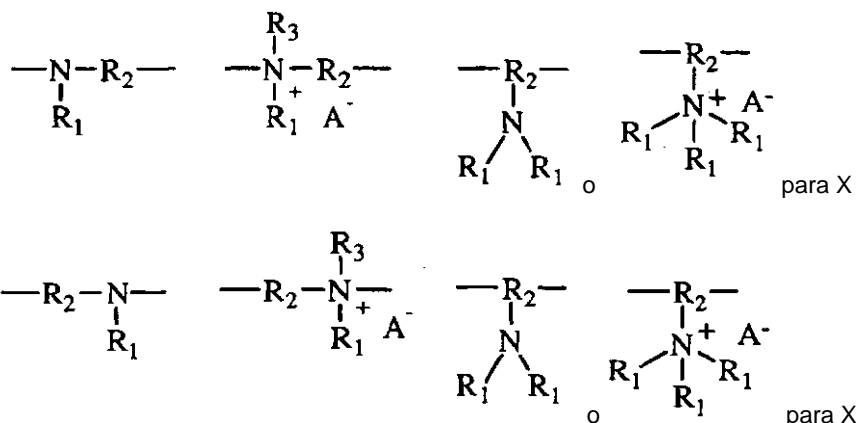
La masa molecular media en número de poliuretanos asociativos catiónicos está comprendida, preferiblemente, entre 400 y 500.000, en particular entre 1000 y 400.000 y de manera ideal entre 1000 y 300.000.

- 30 Por grupo hidrófobo se entiende un radical o polímero de cadena hidrocarbonada, saturada o no, lineal o ramificada, que puede tener uno o varios heteroátomos tales como P, O, N, S, o un radical de cadena perfluorada o siliconada. Cuando designa un radical hidrocarbonado, el grupo hidrófobo consta al menos de 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.

- 35 Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado proviene de un compuesto monofuncional.

A título de ejemplo, el grupo hidrófobo puede resultar de un alcohol graso tal como el alcohol estearílico, alcohol dodecílico, alcohol decílico. Asimismo, puede designar un polímero hidrocarbonado tal como, por ejemplo, el polibutadieno.

- 40 Cuando X y/o X' designan un grupo que consta de una amina terciaria o cuaternaria, X y/o X' pueden representar una de las fórmulas siguientes:



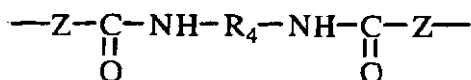
en las que:

5 R<sub>2</sub> representa un radical alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, que consta o no de un ciclo saturado o insaturado, o un radical arileno, pudiendo estar uno o más átomos de carbono sustituidos con un heteroátomo seleccionado entre N, S, O, P;

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

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

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

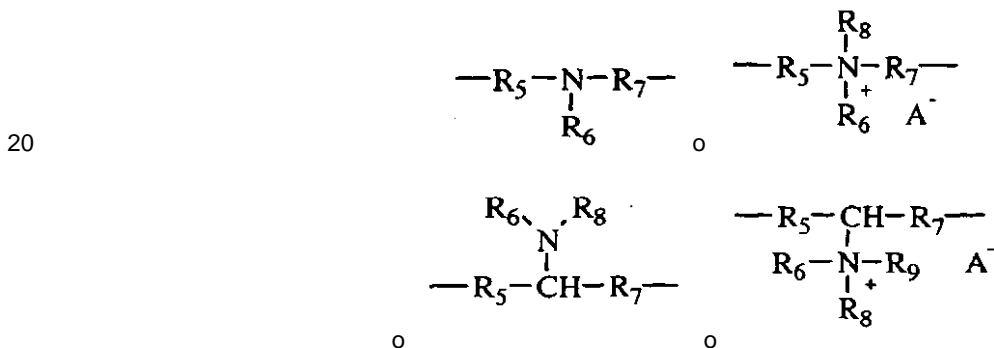


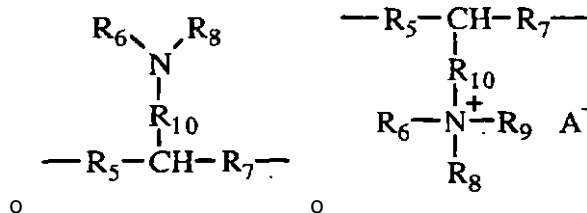
en la que:

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

15 R<sub>4</sub> representa un radical alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, que consta o no de un ciclo saturado o insaturado, un radical arileno, pudiendo estar uno o más átomos de carbono sustituidos con un heteroátomo seleccionado entre N, S, O y P.

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





en las que:

$R_5$  y  $R_7$  tienen los mismos significados que  $R_2$  definido anteriormente;

$R_6$ ,  $R_8$  y  $R_9$  tienen los mismos significados que  $R_1$  y  $R_3$  definidos anteriormente;

- 5  $R_{10}$  representa un grupo alquileo, lineal o ramificado, opcionalmente insaturado y que puede contener uno o más heteroátomos seleccionados entre N, O, S y P,

y  $A^-$  es un contra-ión fisiológicamente aceptable.

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

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

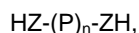
- 10 Cuando se trata, según un modo de realización preferido de la invención, de un polímero hidrófilo, se pueden citar a título de ejemplo los poliéteres, poliésteres sulfonados, poliamidas sulfonadas, o una mezcla de estos polímeros. Preferiblemente, el compuesto hidrófilo es un poliéter y en particular 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 de hidrógeno lábil. Las funciones de hidrógeno lábil pueden ser funciones alcohol, amina primaria o secundaria o tiol que dan, tras la reacción con las funciones diisocianato, respectivamente poliuretanos, poliureas y politioureas. El término "poliuretanos" de la presente invención engloba estos tres tipos de polímeros, a saber, poliuretanos propiamente dichos, poliureas y politioureas, así como copolímeros de estos.

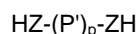
- 20 Un primer tipo de compuesto que interviene en la preparación del poliuretano de fórmula (Ia) es un compuesto que consta de al menos un resto con función amina. Este compuesto puede ser multifuncional, pero preferiblemente el compuesto es difuncional, es decir que, según un modo de realización preferido, este compuesto consta de dos átomos de hidrógeno lábil portados, por ejemplo, por una función hidróxilo, amina primaria, amina secundaria o tiol. Asimismo, se puede utilizar una mezcla de compuestos multifuncionales y difuncionales en la que el porcentaje de compuestos multifuncionales es bajo.

- 25 Como se ha indicado antes, este compuesto puede constar de más de un resto de función amina. Se trata entonces de un polímero portador de una repetición de resto de función amina.

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



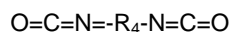
- 30 o



en las que Z, P, P', n y p son tal como se han definido antes.

A título de ejemplo de compuesto de función amina, se pueden citar N-metildietanolamina, N-terc-butildietanolamina, N-sulfoetildietanolamina.

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



en la que  $R_4$  se define más arriba.

- 40 A título de ejemplo, se pueden citar metilendifenil-diisocianato, metilenciclohexanodiisocianato, isoforon-diisocianato, toluenodiisocianato, naftalendiisocianato, butanodiisocianato, hexanodiisocianato.

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

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

- 5 A título de ejemplo, este compuesto puede ser un alcohol graso, tal como en particular el alcohol estearílico, el alcohol dodecílico, el alcohol decílico. Cuando este compuesto consta de una cadena polimérica, puede tratarse, por ejemplo, del polibutadieno hidrogenado-hidroxilo.

10 El grupo hidrófobo del poliuretano de fórmula (Ia) puede también resultar de la reacción de cuaternización de la amina terciaria del compuesto que tiene al menos un resto amina terciaria. Así, el grupo hidrófobo está introducido por el agente cuaternizante. Este agente cuaternizante es un compuesto de tipo RQ o R'Q, en el que R y R' son tal como se definen más arriba, y Q designa un grupo saliente tal como halogenuro, sulfato, etc.

15 El poliuretano asociativo catiónico puede además comprender una secuencia hidrófila. Esta secuencia está proporcionada por un cuarto tipo de compuesto que entra en la preparación del polímero. Este compuesto puede ser multifuncional. Es preferiblemente difuncional. Se puede asimismo tener una mezcla en la que el porcentaje de compuesto multifuncional es bajo.

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

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

20 Cuando se trata de un polímero hidrófilo, se pueden citar como ejemplos, poliéteres, poliésteres sulfonados, poliamidas sulfonadas, o una mezcla de estos polímeros. Preferiblemente, el compuesto hidrófilo es un poliéter y en particular un poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).

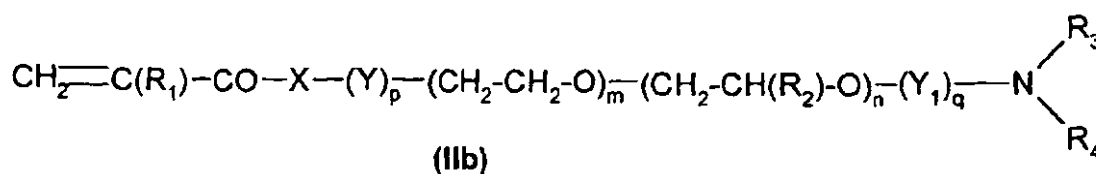
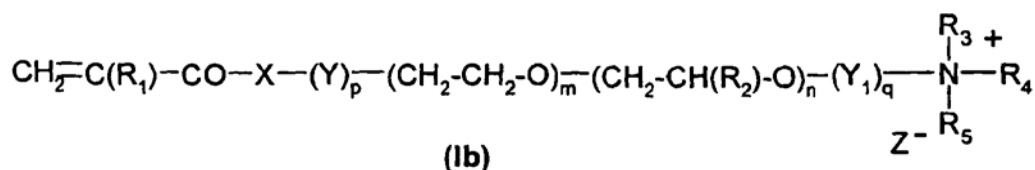
El grupo hidrófilo anotado con Y en la fórmula (Ia) es facultativo. En efecto, los restos de la función amina cuaternaria o protonada pueden ser suficientes para aportar la solubilidad o hidrodispersibilidad necesaria para este tipo de polímero en una disolución acuosa.

- 25 Aunque la presencia de un grupo Y hidrófilo sea facultativa, se prefieren sin embargo unos poliuretanos asociativos catiónicos que consten de tal grupo.

Dichos poliuretanos asociativos catiónicos son hidrosolubles o hidrodispersables.

Los polímeros poli(vinilactama) catiónicos según la invención comprenden:

- 30 - a) al menos un monómero de tipo vinil-lactama o alquilvinil-lactama;  
- b) al menos un monómero de las estructuras (Ib) o (IIb) siguientes:



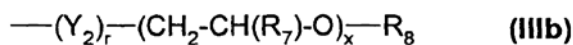
en las que:

X designa un átomo de oxígeno o un radical NR<sub>6</sub>,

- 35 R<sub>1</sub> y R<sub>6</sub> designan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>,

R<sub>2</sub> designa un radical alquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> designan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> o un radical de fórmula (IIIb):



Y, Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> designan, independientemente entre sí, un radical alquilenos lineal o ramificado de C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>,

5 R<sub>7</sub> designa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o un radical hidroxialquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>8</sub> designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,

p, q y r designan, independientemente entre sí, bien el valor cero, bien el valor 1,

m y n designan, independientemente entre sí, un número entero comprendido entre 0 y 100,

10 x designa un número entero comprendido entre 1 y 100,

Z designa un anión de ácido orgánico o mineral,

con la condición de que:

- uno al menos de los sustituyentes R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> ó R<sub>8</sub> designe un radical alquilo lineal o ramificado de C<sub>9</sub>-C<sub>30</sub>,
- si m o n es diferente de cero, entonces q es igual a 1,
- 15 - si m o n son iguales a cero, entonces p o q es igual a 0.

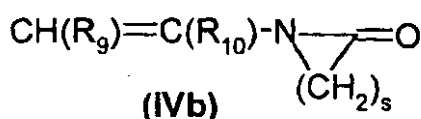
Los polímeros poli(vinil-lactama) catiónicos según la invención pueden ser reticulados o no reticulados y pueden ser también polímeros bloques.

Preferiblemente, el contra-ión Z' de los monómeros de fórmula (Ib) se selecciona entre los iones halogenuros, los iones fosfatos, el ion metosulfato, el ion tosilato.

20 Preferiblemente, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> designan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>.

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

El monómero vinil-lactama o alquilvinil-lactama es preferiblemente un compuesto de estructura (IVb):



25 en la que:

s designa un número entero comprendido entre 3 y 6,

R<sub>9</sub> designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>,

R<sub>10</sub> designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>,

30 con la condición de que al menos uno de los radicales R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> designe un átomo de hidrógeno.

Todavía más preferiblemente, el monómero (IVb) es la vinilpirrolidona.

Los polímeros poli(vinil-lactama) catiónicos según la invención pueden asimismo contener uno o más monómeros suplementarios, preferiblemente catiónicos o no iónicos.

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

a) un monómero de fórmula (IVb),

b) un monómero de fórmula (Ib) en la que  $p=1$ ,  $q=0$ ,  $R_3$  y  $R_4$  designan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1-C_5$ , y  $R_5$  designa un radical alquilo de  $C_9-C_{24}$ , y

c) un monómero de fórmula (IIb) en la que  $R_3$  y  $R_4$  designan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1-C_5$ .

- 5 Aún más preferiblemente, se utilizarán los terpolímeros que comprenden, en peso, 40 a 95% de monómero (a), 0,1 a 55% de monómero (c) y 0,25 a 50% de monómero (b).

Tales polímeros son descritos en la solicitud de patente WO-00/68282.

10 Como polímeros poli(vinil-lactama) catiónicos según la invención, se utilizan en particular los terpolímeros vinilpirrolidona / dimetilaminopropilmetacrilamida / tosilato de dodecildimetilmetacrilamidopropilamonio, terpolímeros vinilpirrolidona / dimetilaminopropilmetacrilamida / tosilato de cocoildimetilmetacrilamidopropilamonio, terpolímeros vinilpirrolidona / dimetilaminopropilmetacrilamida / tosilato o cloruro de laurildimetilmetacrilamidopropilamonio.

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

15 Entre los polímeros anfífilos catiónicos según la invención, se pueden citar asimismo los terpolímeros acrílicos tales como los descritos en la solicitud de patente EP-1090 623 y que están constituidos por:

- 5 a 80% en peso, preferiblemente 15 a 70% en peso y más preferiblemente 40 a 70% en peso, de un monómero de acrilato (a), seleccionado entre un acrilato de alquilo de  $C_1-C_6$  y metacrilato de alquilo de  $C_1-C_6$ ;
- 20 - 5 a 80% en peso, preferiblemente 10 a 70% en peso y más preferiblemente 20 a 60% en peso, de un monómero (b), seleccionado entre un compuesto vinílico heterocíclico que contiene al menos un átomo de nitrógeno o de azufre, (met)acrilamida, (met)acrilato de mono o di-alquil( $C_1-C_4$ )amino-alquilo( $C_1-C_4$ ) y un mono o di-alquil( $C_1-C_4$ )amino-alquilo( $C_1-C_4$ ) (met)acrilamida;
- 25 - 0,1 a 30% en peso, preferiblemente 0,1 a 10% en peso de un monómero (c), seleccionado entre (i) un uretano producido mediante reacción entre un isocianato insaturado monoetilénico y un tensioactivo no iónico a terminación alcoxi de  $C_1-C_4$ ; (ii) un copolímero de bloques de óxido de 1,2-butileno y de óxido de 1,2-etileno; (iii) un monómero tensioactivo insaturado etilénico copolimerizable obtenido mediante condensación de un tensioactivo no iónico con un ácido carboxílico insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico o su anhídrido; (iv) un monómero tensioactivo seleccionado entre los productos de reacción de tipo urea de un monoisocianato insaturado monoetilénico con un tensioactivo no iónico que presenta una función amina; (v) un éter de (met)alilo de fórmula  $CH_2=CR_1CH_2OA_mB_nA_pR_2$  en la que  $R_1$  designa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, A designa un grupo propilenoxi o butilenoxi, B designa el etilenoxi, n es igual a cero o designa un número entero menor o igual a 200 y preferiblemente menor de 100, m y p designan cero o un número entero menor que n, y  $R_2$  es un grupo hidrófobo de al menos 8 átomos de carbono y preferiblemente de  $C_8-C_{30}$ ; y (vi) un monómero no iónico de tipo uretano producido mediante reacción de un tensioactivo no iónico monohídrico con un isocianato insaturado
- 30
- 35 monoetilénico;

basándose los porcentajes en peso de monómeros en el peso total de monómeros que constituyen el terpolímero.

Unos monómeros de acrilato (a) preferidos comprenden en particular los acrilatos de alquilo de  $C_2-C_6$ . El acrilato de etilo es muy particularmente preferido.

40 Como ejemplos de monómeros (b) preferidos, se pueden citar metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA), acrilato de N,N-dietilaminoetilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de N-t-butilaminoetilo, metacrilato de N-t-butilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropil-acrilamida, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, N,N-dietilaminopropil-acrilamida y N,N-dietilaminopropil-metacrilamida. Se prefiere muy particularmente el metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo.

45 Los monómeros (c) preferidos son los monómeros tensioactivos insaturados etilénicos copolimerizables obtenidos por condensación de un tensioactivo no iónico con un ácido carboxílico insaturado  $\alpha,\beta$ -etilénico o su anhídrido, preferiblemente los ácidos mono o dicarboxílicos de  $C_3-C_4$  o sus anhídridos, y más particularmente el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el ácido maleico, el anhídrido maleico y muy particularmente el ácido itacónico y el anhídrido itacónico.

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



Los terpolímeros acrílicos pueden así ser seleccionados entre los terpolímeros acrílicos constituidos de acrilatos, amino(met)acrilatos e itaconato de alquilo de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> polioxietilenado a 20 moles de óxido de etileno.

Métodos convencionales para preparar estos terpolímeros acrílicos son conocidos por el experto en la materia. Tales métodos incluyen la polimerización en disolución, polimerización por precipitación y polimerización en emulsión. 5 Unos terpolímeros conformes a la invención y sus métodos de preparación están descritos, en particular, en las solicitudes EP-A-0824914 y EP-A-0825200.

De entre estos terpolímeros se prefiere utilizar, en particular, el polímero "STRUCTURE® PLUS" comercializado por la compañía NATIONAL STARCH, que está constituido por acrilatos, amino(met)acrilatos e itaconato de alquilo de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> polioxietilenado a 20 moles de óxido de etileno en forma de dispersión acuosa a 20% de materia activa.

Además de estos monómeros, los terpolímeros pueden contener otros monómeros que permiten reticular dichos terpolímeros. Estos monómeros son utilizados en proporciones bastante bajas, hasta 2% en peso con respecto al peso total de monómeros utilizados para preparar los terpolímeros. Tales monómeros de reticulación comprenden unos monómeros aromáticos portadores de múltiples sustituyentes de vinilo, monómeros alicíclicos portadores de múltiples sustituyentes de vinilo, ésteres bi-funcionales de ácido ftálico, ésteres bi-funcionales de ácido metacrílico, 15 ésteres multifuncionales de ácido acrílico, la N-metilen-bis-acrilamida y monómeros alifáticos portadores de múltiples sustituyentes de vinilo tales como dienos, trienos y tetraenos.

Unos monómeros de reticulación pueden ser, en particular, unos divinil-bencenos, trivinil-bencenos, 1,2,4-trivinilciclohexeno, 1,5-hexadieno, 1,5,9-decatrieno, 1,9-decadieno, 1,5-heptadieno, dialilftalatos, dimetracrilato de etilenglicol, dimetracrilatos de polietilenglicol, penta y tetra-acrilatos, trialil-pentaeritritoles, octa-alil sacarosas, 20 cicloparafinas, cicloolefinas y N-metilen-bis-acrilamida.

Los polímeros asociativos según la invención pueden ser seleccionados asimismo entre los polímeros asociativos anfóteros.

Se denominan generalmente "polímeros anfóteros" unos polímeros que tienen restos K y M repartidas estadísticamente en la cadena polimérica, en la que K designa un resto derivado de un monómero que incluye al menos un átomo de nitrógeno básico y M designa un resto derivado de un monómero ácido que incluye uno o más grupos carboxílicos o sulfónicos, o bien K y M pueden designar unos grupos que derivan de monómeros zwitteriónicos de carboxibetaínas o de sulfobetainas; 25

K y M pueden asimismo designar una cadena polimérica catiónica que incluye unos grupos amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria, en la que al menos uno de los grupos amina es portador de un grupo carboxílico o sulfónico enlazado por medio de un radical hidrocarbonado, o bien K y M forman parte de una cadena de un polímero con un resto etilen- $\alpha,\beta$ -dicarboxílico, donde uno de los grupos carboxílicos se hizo reaccionar con una poliamina que incluye uno o más grupos amina primaria o secundaria. 30

Los polímeros anfóteros utilizados según la invención constan además de al menos una cadena grasa que tiene de 8 a 30 átomos de carbono, y pueden ser seleccionados, por ejemplo, entre los polímeros derivados de ácido poliaspártico que comprenden al menos una cadena grasa que tiene de 8 a 30 átomos de carbono, tales como los: 35

- descritos y preparados en la patente EP-0767 191. Tales polímeros son preparados de manera conocida, mediante reacción en medio disolvente, de polisuccinimida (PSI) en unas aminas de cadena grasa (de C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>), en presencia o ausencia de catalizador básico tal como, por ejemplo, de aminas terciarias alifáticas, y después anfoterización del producto obtenido mediante reacción con un ácido orgánico halogenado.

Entre las aminas de cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> que se hacen reaccionar con la PSI, se pueden citar en particular octilamina, nonilamina, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, octadecenilamina, eicosildecilamina, octinilamina, decenilamina, dodecenilamina, tetradecenilamina, hexadecenilamina, octadecenilamina y eicosenilamina. 40

Ejemplos de tales polímeros están preparados mediante reacción de la PSI sobre n-laurilamina o n-estearilamina en presencia de N,N-dimetil-1,3-propano-diamina como catalizador básico, seguida de una anfoterización del producto obtenido mediante reacción con monocloroacetato de potasio. Estos polímeros son preparados con más detalle en las páginas 13 a 20 (líneas 1-4) y en los ejemplos 1 a 5 en las páginas 28 a 34 (líneas 1-4) de dicha solicitud de patente EP-0767 191. 45

- descritos y preparados en la solicitud de patente EP-0 884 344. Tales polímeros son preparados mediante reacción en medio disolvente de amoniaco gaseoso sobre un monomaleato de alquilo o alqueno de C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, a presión reducida y a temperatura de 120-140°C durante 4 a 6 horas. 50

Los radicales alquilo o alqueno de C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> se pueden seleccionar en particular entre los radicales siguientes lineales o ramificados: decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, oleilo.

5 Ejemplos de tales polímeros comprenden los polímeros con restos de ácido aspártico y con restos de aspartato de decilo, los polímeros con restos de ácido aspártico y con restos de aspartato de dodecilo, los polímeros con restos de ácido aspártico y con restos de aspartato de cetilo, los polímeros con restos de ácido aspártico y con restos de aspartato de estearilo, los polímeros con restos de ácido aspártico y con restos de aspartato de n-decilaspartamida, descritos en los ejemplos 1 a 6 de dicha solicitud de patente.

- descritos y preparados en la solicitud de patente EP-0 959 094. Tales polímeros son preparados mediante reacción en medio disolvente de amoniaco gaseoso sobre una monoamida de ácido maleico, polioxilquilanada y modificada hidrófobicamente por una cadena alquilo o alqueniilo de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificada, opcionalmente en mezcla con un monoéster de ácido maleico.

10 Un ejemplo del polímero así preparado se describe en el ejemplo 2, página 11, de dicha solicitud de patente.

- descritos y preparados en la solicitud de patente EP-0 959 090. Tales polímeros modificados hidrófobos y de peso molecular elevado son obtenidos a partir de derivados de ácido maleico y amoniaco gaseoso y alcoholes o aminas di- o poli-funcionales.

15 Ejemplos de copolímeros con restos de ácido aspártico y aspartato de cetilo o con restos de ácido aspártico y aspartato de cetilo se dan respectivamente en los ejemplos 3 y 5 de dicha solicitud de patente.

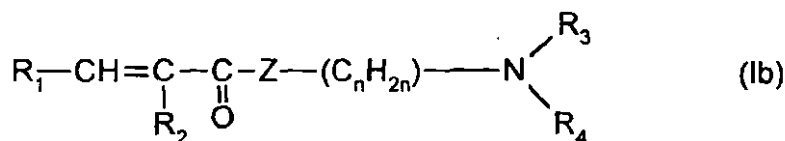
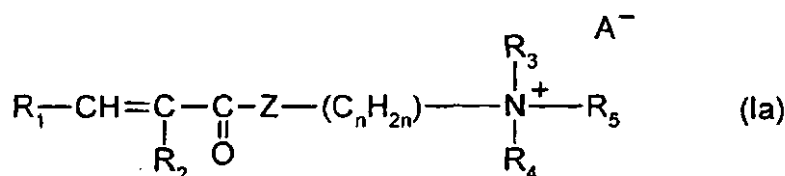
- o también los descritos y preparados en la solicitud de patente EP-0 959 091. Tales polímeros modificados hidrófobos son preparados a partir de monoéster o monoamida de ácido maleico y amoniaco gaseoso.

Se dan ejemplos de tales copolímeros en los ejemplos 1, 2, 3 y 5 de dicha solicitud de patente.

20 Preferiblemente, según la invención, los polímeros anfóteros que comprenden al menos una cadena grasa que tiene de 8 a 30 átomos de carbono se seleccionan entre los que comprenden al menos un resto catiónico no cíclico. Y más particularmente aún, se prefieren los preparados a partir de o que comprenden de 1 a 20 moles% de monómero que constan de una cadena grasa, y preferiblemente 1,5 a 15 moles% y más particularmente aún 1,5 a 6 moles%, con respecto al número total de moles de monómeros.

25 Dichos polímeros anfóteros de cadena grasa, preferidos según la invención, comprenden o se preparan copolimerizando:

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



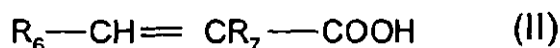
en las que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono,

30 Z representa un grupo NH o un átomo de oxígeno,

n es un número entero de 2 a 5,

A<sup>-</sup> es un anión resultante de un ácido orgánico o mineral, tal como un anión metosulfato o un halogenuro tal como cloruro o bromuro;

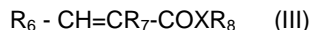
2) al menos un monómero de fórmula (II):



35

en la que R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo; y

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



5 en la que  $R_6$  y  $R_7$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, X designa un átomo de oxígeno o de nitrógeno y  $R_8$  designa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono;

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

Los monómeros de fórmula (Ia) y (Ib) de la presente invención se seleccionan preferiblemente del grupo constituido por:

- dimetilaminoetilmetacrilato, dimetilaminoetilacrilato,
- 10 - dietilaminoetilmetacrilato, dietilaminoetilacrilato,
- dimetilaminopropilmetacrilato, dimetilaminopropilacrilato,
- dimetilaminopropilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida,

estando opcionalmente estos monómeros cuaternizados, por ejemplo, por un halogenuro de alquilo de  $C_1-C_4$  o un sulfato de dialquilo de  $C_1-C_4$ .

15 Más particularmente, el monómero de fórmula (Ia) se selecciona entre el cloruro de acrilamidopropil-trimetil-amonio y el cloruro de metacrilamidopropil-trimetil-amonio.

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

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

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

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

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

Los pesos moleculares medios en peso de polímeros anfóteros de cadena grasa según la invención pueden variar de 500 a 50.000.000 y están preferiblemente comprendidos entre 10.000 y 5.000.000.

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

Los polímeros anfóteros de cadena grasa según la invención están descritos y preparados, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 9844012.

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

En la composición de teñido por oxidación según la invención, se prefiere utilizar un polímero asociativo anfífilo de cadena grasa de tipo catiónico o no iónico, y aún más preferiblemente de tipo catiónico. Aún más preferiblemente, el polímero asociativo anfífilo se selecciona entre los poliuretanos catiónicos.

40 El o los polímeros asociativos anfífilos están presentes en la composición en cantidades en peso comprendidas preferiblemente entre 0,05 y 10%, y aún más preferiblemente entre 0,1 y 5% del peso total de la composición.

La relación en peso de la amida de una alcanolamina y de un ácido graso de  $C_{14}-C_{30}$  en el polímero asociativo está comprendida entre 5 y 20.

La relación en peso de la amida de una alcanolamina y de un ácido graso de  $C_{14}-C_{30}$  en el alcohol graso no oxietilenado está preferiblemente comprendida entre 0,1 y 10, y aún más preferiblemente entre 0,5 y 5.

45 La composición (A) y/o la composición (B) pueden contener también más particularmente al menos un polímero sustantivo anfótero o catiónico diferente de los polímeros asociativos de la invención.

En el sentido de la presente invención, la expresión "polímero catiónico" designa cualquier polímero que contiene grupos catiónicos y/o grupos ionizables en grupos catiónicos.

5 Los polímeros sustantivos catiónicos que se pueden utilizar conforme a la presente invención se pueden seleccionar entre todos los ya conocidos como polímeros que mejoran las propiedades cosméticas del cabello, a saber, particularmente los descritos en la solicitud de patente EP-A-337 354 y en las patentes francesas FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 y 2 519 863.

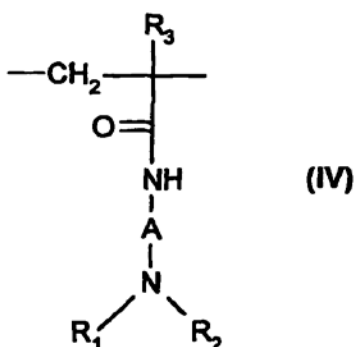
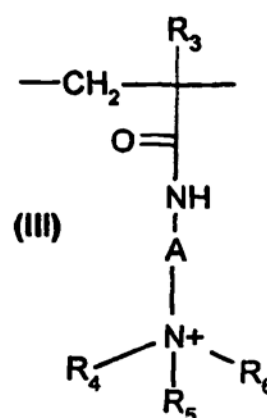
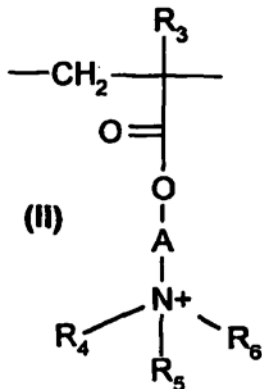
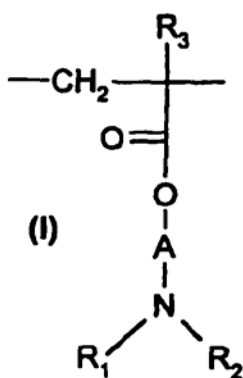
Los polímeros catiónicos preferidos se seleccionan entre los que contienen restos que constan de grupos amino primario, secundario, terciario y/o cuaternario que pueden pertenecer a la cadena principal del polímero o bien ser portados por un sustituyente lateral directamente enlazado a esta.

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

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

15 Estos son los productos conocidos. Se describen en particular en las patentes francesas nº 2 505 348 ó 2 542 997. Entre dichos polímeros, se pueden citar:

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



20 en las que:

R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, designan un átomo de hidrógeno o un radical CH<sub>3</sub>;

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

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

25 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y preferiblemente metilo o etilo;

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

Los polímeros de la familia (1) pueden contener además uno o más restos que derivan de comonomeros que se pueden seleccionar de la familia de las acrilamidas, metacrilamidas, diacetonas acrilamidas, acrilamidas y metacrilamidas sustituidas en el nitrógeno por alquilos inferiores (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ácidos acrílicos o metacrílicos o sus ésteres, unas vinilactamas tales como la vinilpirrolidona o la vinilcaprolactama, y ésteres vinílicos. Así, entre estos polímeros de la familia (1), se pueden citar:

- 5 - los copolímeros de acrilamida y de dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado con sulfato de dimetilo o con un halogenuro de dimetilo, tal como el vendido bajo la denominación HERCOFLOC por la compañía HERCULES,
- 10 - los copolímeros de acrilamida y de cloruro de metacrililoxietyl-trimetilamonio descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente EP-A-080976 y vendidos bajo la denominación BINA QUAT P 100 por la compañía CIBA GEIGY,
- el copolímero de acrilamida y de metosulfato de metacrililoxietyl-trimetilamonio vendido bajo la denominación RETEN por la compañía HERCULES,
- 15 - los copolímeros vinilpirrolidona/acrilato o metacrilato de dialquilaminoalquilo cuaternizados o no, tales como los productos vendidos bajo la denominación "GAFQUAT" por la compañía ISP, como por ejemplo "GAFQUAT 734" o "GAFQUAT 755", o bien los productos denominados "COPOLYMER 845, 958 y 937". Estos polímeros están descritos con detalle en las patentes francesas 2.077.143 y 2.393.573,
- 20 - los terpolímeros de metacrilato de dimetil-amino-etilo/vinilcaprolactama/vinilpirrolidona, tales como el producto vendido bajo la denominación GAFFIX VC 713 por la compañía ISP,
- los copolímeros de vinilpirrolidona/metacrilamidopropil-dimetilamina comercializados particularmente con la denominación STYLEZE CC 10 por ISP,
- y los copolímeros de vinilpirrolidona/metacrilamida de dimetilamino-propilo cuaternizados, tales como el producto vendido bajo la denominación "GAFQUAT HS 100" por la compañía ISP.

25 (2) Los derivados de éteres de celulosa que constan de grupos amonio cuaternario descritos en la patente francesa 1 492 597, y en particular los polímeros comercializados bajo las denominaciones "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) o "LR"(LR 400, LR 30M) por la compañía Union Carbide Corporation. Asimismo, estos polímeros se definen en el diccionario CTFA como amonio cuaternarios de hidroxietilcelulosa que han reaccionado con un epóxido sustituido con un grupo trimetilamonio.

30 (3) Los derivados de celulosa catiónicos tales como los copolímeros de celulosa o los derivados de celulosa injertados con un monómero hidrosoluble de amonio cuaternario, y descritos en particular en la patente US 4 131 576, tales como las hidroxialquilcelulosas, hidroximetil-, hidroxietil- o hidroxipropil-celulosas injertadas en particular con una sal de metacrililoetyl-trimetilamonio, metacrilmidopropil-trimetilamonio, dimetil-dialilamonio.

35 Los productos comercializados que responden a esta definición son más particularmente los productos vendidos bajo la denominación "Celquat L 200" y "Celquat H 100" por la compañía National Starch.

(4) Los polisacáridos catiónicos descritos más particularmente en las patentes US 3 589 578 y 4 031 307, tales como las gomas de guar, contienen grupos catiónicos de trialquilamonio. Se utilizan, por ejemplo, gomas de guar modificadas por una sal (por ejemplo, cloruro) de 2,3-epoxipropil-trimetilamonio.

40 Tales productos son comercializados en particular bajo las denominaciones comerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 o JAGUAR C162 por la compañía MEYHALL.

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

45 (6) Las poliaminoamidas solubles en agua preparadas, en particular, mediante policondensación de un compuesto ácido con una poliamina; estas poliaminoamidas pueden ser reticuladas por una epihalohidrina, un diepóxido, un dianhídrido, un dianhídrido no saturado, un derivado bis-insaturado, una bis-halohidrina, una bis-azetidinio, una bis-haloacildiamina, un bis-halogenuro de alquilo o también por un oligómero resultante de la reacción de un compuesto bifuncional reactivo frente a una bis-halohidrina, a un bis-azetidinio, a una bis-haloacildiamina, a un bis-halogenuro de alquilo, a una epihalohidrina, a un diepóxido o a un derivado bis-insaturado; siendo utilizado el agente reticulante en unas proporciones comprendidas entre 0,025 y 0,35 moles por grupo amino de la poliaminoamida; estas poliaminoamidas pueden estar alcoiladas o, si incluyen una o más funciones aminas terciarias, cuaternizadas. Tales polímeros están particularmente descritos en las patentes francesas 2.252.840 y 2.368.508.

50

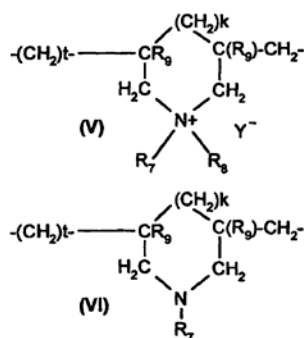
(7) Los derivados de poliaminoamidas resultantes de la condensación de polialcoilen-poliaminas con unos ácidos policarboxílicos seguida de una alcoilación por unos agentes bifuncionales. Se pueden citar por ejemplo los polímeros ácido adípico-dialcoilaminohidroxicoloidalcoildioilentriamina, en los que el radical alcoilo comprende de 1 a 4 átomos de carbono y designa preferiblemente metilo, etilo, propilo. Tales polímeros están particularmente descritos en la patente francesa 1.583.363.

Entre estos derivados, se pueden citar más particularmente los polímeros ácido adípico/dimetilaminohidroxipropil/dietilentriamina vendidos bajo la denominación "Cartaretine F, F4 o F8" por la compañía Sandoz.

(8) Los polímeros obtenidos por reacción de una polialquilen-poliamina que incluyen dos grupos amina primaria y al menos un grupo amina secundaria con un ácido dicarboxílico seleccionado entre el ácido diglicólico y los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono. Estando la relación molar entre la polialquilen-poliamina y el ácido dicarboxílico comprendida entre 0,8:1 y 1,4:1; haciéndose reaccionar la poliaminoamida resultante con la epiclorhidrina en una relación molar de epiclorhidrina con relación al grupo amina secundaria de la poliaminoamida comprendida entre 0,5:1 y 1,8:1. Tales polímeros están descritos particularmente en las patentes americanas 3.227.615 y 2.961.347.

Unos polímeros de este tipo están comercializados, en particular, bajo la denominación "Hercosett 57" por la compañía Hercules Inc. o bien bajo la denominación de "PD 170" o "Delsette 101" por la compañía Hercules en el caso del copolímero de ácido adípico/epoxipropil/dietilentriamina.

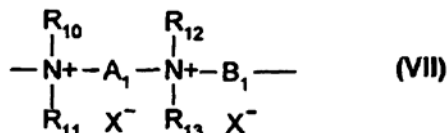
(9) Los ciclopolímeros de alquildialilamina o de dialquildialilamonio, tales como los homopolímeros o copolímeros que incluyen como constituyente principal de la cadena restos que responden a las fórmulas (V) o (VI):



fórmulas en las que k y t son iguales a 0 ó 1, siendo la suma k + t igual a 1; R<sub>9</sub> designa un átomo de hidrógeno o un radical metilo; R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub>, independientemente entre sí, designan un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo en el que el grupo alquilo tiene preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amidoalquilo inferior (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), o R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> pueden designar, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, unos grupos heterocíclicos, tales como piperidinilo o morfolinilo; R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub>, independientemente entre sí, designan preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; Y<sup>-</sup> es un anión tal como bromuro, cloruro, acetato, borato, citrato, tartrato, bisulfato, bisulfito, sulfato, fosfato. Estos polímeros están particularmente descritos en la patente francesa 2.080.759 y en su certificado de adición 2.190.406.

Entre los polímeros antes definidos, se pueden citar más particularmente el homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio vendido bajo la denominación "Merquat 100" por la compañía Calgon (y sus homólogos de baja masa molecular media en peso) y los copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y de acrilamida comercializados bajo la denominación "MERQUAT 550".

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



fórmula (VII) en la que:

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, idénticos o diferentes, representan unos radicales alifáticos, alicíclicos o arilalifáticos que contienen de 1 a 6 átomos de carbono o unos radicales hidroxialquilalifáticos inferiores, o bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, juntos o separadamente, constituyen con los átomos de nitrógeno a los que están unidos unos heterociclos que contienen opcionalmente un segundo heteroátomo diferente del nitrógeno, o bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> representan

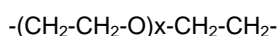
un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado sustituido con un grupo nitrilo, éster, acilo, amida o -CO-O-R<sub>14</sub>-D o -CO-NH-R<sub>14</sub>-D en los que R<sub>14</sub> es un alquileo y D un grupo amonio cuaternario;

5 A1 y B1 representan unos grupos polimetilénicos que contienen de 2 a 6 átomos de carbono que pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, y que pueden contener, unidos o intercalados en la cadena principal, uno o más ciclos aromáticos, o uno o más átomos de oxígeno, de azufre o unos grupos sulfóxido, sulfona, disulfuro, amino, alquilamino, hidroxilo, amonio cuaternario, ureido, amida o éster, y

X<sup>-</sup> designa un anión derivado de un ácido mineral u orgánico;

10 A1, R<sub>10</sub> y R<sub>12</sub> pueden formar, con los dos átomos de nitrógeno a los que están unidos, un ciclo piperazínico; además, si A1 designa un radical alquileo o hidroxialquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado, B1 puede igualmente designar un grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- en el que n está comprendido entre 1 y 100 y preferentemente entre 1 y 50, y D designa:

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

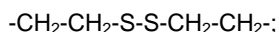


15 
$$-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_y-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$$

en las que x e y designan 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 diamina bis-secundaria tal como un derivado de piperazina;

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



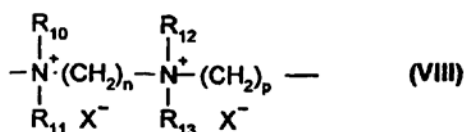
d) un grupo ureileno de fórmula: -NH-CO-NH-.

Preferiblemente, X<sup>-</sup> es un anión tal como el cloruro o el bromuro.

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

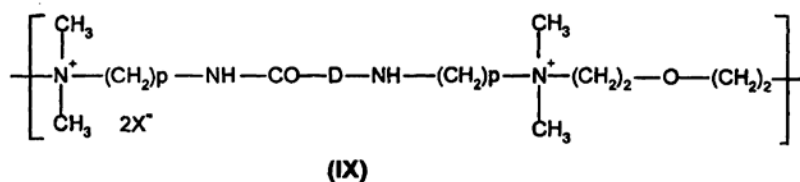
25 Unos polímeros de este tipo están particularmente descritos en las patentes francesas 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 y 2.413.907 y las patentes US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 y 4.027.020.

30 Se pueden utilizar más particularmente los polímeros constituidos por restos recurrentes que responden a la fórmula (VIII) siguiente:



en la que R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, idénticos o diferentes, designan un radical alquilo o hidroxialquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente, n y p son unos números enteros comprendidos entre 2 y 20 aproximadamente y X<sup>-</sup> es un anión derivado de un ácido mineral u orgánico.

35 (11) Los polímeros de poliamonio cuaternario constituidos por restos de fórmula (IX):



en la que:

p designa un número entero comprendido entre 1 y 6 aproximadamente,

D puede ser nulo o puede representar un grupo  $-(CH_2)_r-CO-$  en el que r designa un número igual a 4 o a 7, y

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

Los polímeros catiónicos que incluyen restos de fórmula (IX) están particularmente descritos en la solicitud de patente EP-A-122 324 y pueden ser preparados según los procedimientos descritos en las patentes U.S.A. n° 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906 y 4 719 282.

Entre estos polímeros, se prefieren los de masa molecular medida mediante RMN del carbono 13 menor que 100.000, y en la fórmula en la que:

p es igual a 3, y

10 a) D representa un grupo  $-(CH_2)_4-CO-$ , X designa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del carbono 13 (RMN<sup>13</sup>C) de aproximadamente 5600; un polímero de este tipo está proporcionado por la compañía MIRANOL bajo el nombre de MIRAPOL-AD1,

b) D representa un grupo  $-(CH_2)_7-CO-$ , X designa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del carbono 13 (RMN<sup>13</sup>C) de aproximadamente 8100; un polímero de este tipo está proporcionado por la compañía MIRANOL bajo el nombre de MIRAPOL-AZ1,

15 c) D designa el valor cero, X designa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del carbono 13 (RMN<sup>13</sup>C) de aproximadamente 25.500; un polímero de este tipo está comercializado por la compañía MIRANOL bajo el nombre de MIRAPOL-A15,

20 d) un "Copolímero de Bloque" formado por restos que corresponden a los polímeros descritos en la líneas a) y c), comercializado por la compañía MIRANOL bajo los nombres MIRAPOL-9 (masa molecular RMN<sup>13</sup>C, aproximadamente 7800), MIRAPOL-175, (masa molecular RMN<sup>13</sup>C, aproximadamente 8000) MIRAPOL-95, (masa molecular RMN<sup>13</sup>C, aproximadamente 12.500).

Aún más particularmente, se prefiere según la invención el polímero con restos de fórmula (IX) en la que p es igual a 3, D designa el valor cero, X designa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del carbono 13 (RMN<sup>13</sup>C) de aproximadamente 25.500.

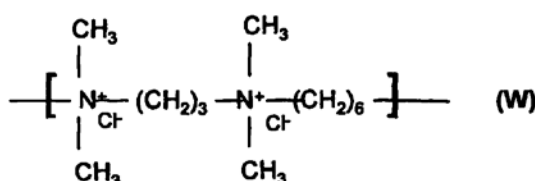
25 (12) Los polímeros cuaternarios de vinilpirrolidona y de vinilimidazol tales como, por ejemplo, los productos comercializados bajo las denominaciones Luviquat FC 905, FC 550 y FC 370 por la compañía B.A.S.F.

(13) Las poliaminas como la Polyquart H comercializada por HENKEL, referenciada bajo el nombre de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" en el diccionario CTFA.

30 (14) Los polímeros reticulados de sales de metacrililoilalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amonio tales como los polímeros obtenidos mediante homopolimerización del dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado por el cloruro de metilo, o por copolimerización de la acrilamida con el dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado por el cloruro de metilo, estando seguida la homo o copolimerización de una reticulación por un compuesto con insaturación olefínica, en particular la metilen-bis-acrilamida. Más particularmente, se puede utilizar un copolímero reticulado de acrilamida/cloruro de metacrililoiloxietil-trimetilamonio (20/80 en peso) en forma de dispersión que contiene un 50% en peso de dicho copolímero en aceite mineral. Esta dispersión se comercializa bajo el nombre de "SALCARE<sup>®</sup> SC 92" por la compañía ALLIED COLLOIDS. Igualmente, se puede utilizar un homopolímero reticulado de cloruro de metacrililoiloxietil-trimetilamonio que contiene aproximadamente un 50% en peso del homopolímero en aceite mineral o en un éster líquido. Estas dispersiones se comercializan bajo los nombres de "SALCARE<sup>®</sup> SC 95" y "SALCARE<sup>®</sup> SC 96" por la compañía ALLIED COLLOIDS.

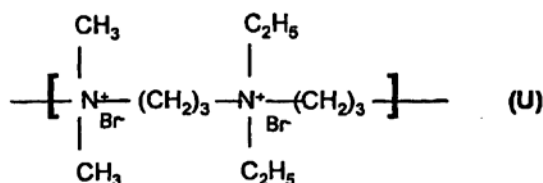
40 Otros polímeros catiónicos que se pueden utilizar en el ámbito de la invención son polialquileniminas, en particular polietileniminas, polímeros que contienen restos de vinilpiridina o vinilpiridinio, condensados de poliaminas y de epíclorhidrina, poliureileno cuaternarios y los derivados de la quitina.

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





y en particular aquellos cuyo peso molecular, determinado mediante cromatografía por permeación de gel, está comprendido entre 9500 y 9900;



5 y en particular aquellos cuyo peso molecular, determinado mediante cromatografía por permeación de gel, es de aproximadamente 1200.

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

Polímeros anfóteros

10 Los polímeros sustantivos anfóteros que se pueden utilizar conforme a la presente invención se pueden seleccionar entre los polímeros que comprenden restos K y M repartidos estadísticamente en la cadena polimérica, en la que K designa un resto que deriva de un monómero que incluye al menos un átomo de nitrógeno básico y M designa un resto que deriva de un monómero ácido que incluye uno o más grupos carboxílicos o sulfónicos, o bien K y M pueden designar unos grupos que derivan de monómeros zwitteriónicos de carboxibetaínas o de sulfobetainas.

15 K y M pueden asimismo designar una cadena polimérica catiónica que incluye unos grupos amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria, en la que al menos uno de los grupos amina lleva un grupo carboxílico o sulfónico enlazado por medio de un radical hidrocarbonado, o bien K y M forman parte de una cadena de un polímero con resto etilen- $\alpha,\beta$ -dicarboxílico, donde uno de los grupos carboxílicos se hizo reaccionar con una poliamina que incluye uno o más grupos amina primaria o secundaria.

20 Los polímeros anfóteros más particularmente preferidos que responden a la definición dada antes se seleccionan entre los polímeros siguientes:

(1) Los polímeros resultantes de la copolimerización de un monómero derivado de un compuesto vinílico portador de un grupo carboxílico tal como, más particularmente, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido alfa-cloracrílico, y de un compuesto vinílico sustituido, que contiene al menos un átomo básico tal como, más particularmente, dialquilaminoalquilmetacrilato y acrilato, la dialquilaminoalquil-metacrilamida y acrilamida. Tales compuestos se describen en la patente americana nº 3 836 537. Asimismo, se puede citar el copolímero de acrilato de sodio/cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio vendido bajo la denominación POLYQUART KE 3033 por la compañía HENKEL.

30 El compuesto vinílico sustituido, que contiene al menos un átomo básico, puede ser también una sal de dialquildialilamonio tal como cloruro de dimetildialilamonio. Los copolímeros de ácido acrílico y de este último monómero se proporcionan bajo las denominaciones MERQUAT 280, MERQUAT 295 y MERQUAT PLUS 3330 por la compañía CALGON.

(2) Los polímeros que incluyen restos que derivan:

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

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

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

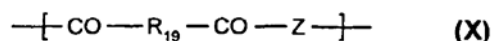
40 Las acrilamidas o metacrilamidas N-sustituidas más particularmente preferidas según la invención son los grupos cuyos radicales alquilo contienen de 2 a 6 átomos de carbono y, más particularmente, N-etilacrilamida, N-tertiobutil-acrilamida, así como las correspondientes metacrilamidas.

45 Los comonómeros ácidos se seleccionan, más particularmente, entre los ácidos acrílico, metacrílico, crotónico, itacónico, maleico, fumárico, así como los monoésteres de alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono de los ácidos o anhídridos maleico o fumárico.

Los comonómeros básicos preferidos son metacrilatos de aminoetilo, de butil-aminoetilo, de N,N'-dimetilaminoetilo, de N-tertio-butil-aminoetilo.

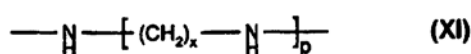
Se utilizan particularmente los copolímeros cuya denominación CTFA (4ª edición, 1991) es Copolímero de octilacrilamida/acrilatos/butilaminoetilmetacrilato, tales como los productos vendidos bajo la denominación AMPHOMER o LOVOCRYL 47 por la compañía NATIONAL STARCH.

- 5 (3) Las poliaminoamidas reticuladas y alcoiladas parcial o totalmente que derivan de poliaminoamidas de fórmula general:



10 en la que R<sub>19</sub> representa un radical divalente derivado de un ácido dicarboxílico saturado, de un ácido alifático mono o dicarboxílico con doble unión etilénica, de un éster de un alcohol inferior que tiene de 1 a 6 átomos de carbono de estos ácidos, o de un radical que deriva de la adición de cualquiera de dichos ácidos con una amina bis-primaria o bis-secundaria, y Z designa un radical de una polialquilen-poliamina bis-primaria, mono o bis-secundaria y preferiblemente representa:

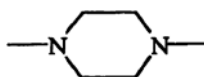
- a) en las proporciones de 60 a 100% en moles, el radical



en el que x=2 y p=2 ó 3, o bien x=3 y p=2

- 15 derivando este radical de la dietilentriamina, trietilentetraamina o dipropilentriamina;

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

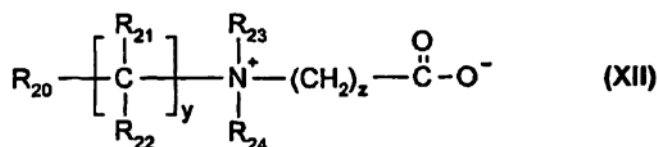


- 20 c) en las proporciones de 0 a 20% en moles, el radical -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH- que deriva de la hexametildiamina, estando estas poliaminoaminas reticuladas por la adición de un agente reticulante bifuncional seleccionado entre epihalohidrinás, diepóxidos, dianhídridos, los derivados bis-insaturados, por medio de 0,025 a 0,35 moles de agente reticulante por grupo amina de la poliaminoamida y alcoilados por la acción de ácido acrílico, de ácido cloracético o de una alcanosultona, o de sus sales.

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

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

- (4) Los polímeros que incluyen restos zwitteriónicos de fórmula:

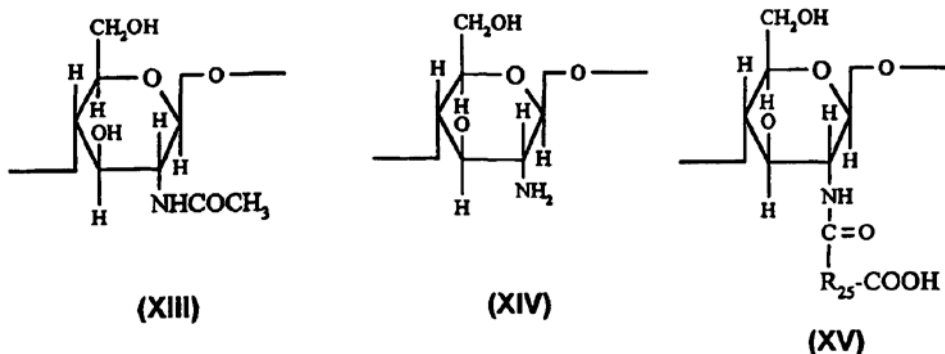


30 en la que R<sub>20</sub> designa un grupo insaturado polimerizable tal como un grupo acrilato, metacrilato, acrilamida o metacrilamida, y y y z representan un número entero de 1 a 3, R<sub>21</sub> y R<sub>22</sub> representan un átomo de hidrógeno, metilo, etilo o propilo, R<sub>23</sub> y R<sub>24</sub> representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de tal manera que la suma de los átomos de carbono de R<sub>23</sub> y R<sub>24</sub> no sea superior a 10.

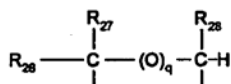
- 35 Los polímeros que comprenden tales restos pueden asimismo comprender restos derivados de monómeros no zwitteriónicos, tales como el acrilato o el metacrilato de dimethyl- o dietilaminoetil, o unos alquilacrilatos o metacrilatos, unas acrilamidas o metacrilamidas o el acetato de vinilo.

A título de ejemplo, se puede citar el copolímero de metacrilato de butilo/metacrilato de dimetilcarboximetilamonio-etilo tal como el producto vendido bajo la denominación DIAFORMER Z301 por la compañía SANDOZ.

- 40 (5) los polímeros derivados del quitosano descritos particularmente en la patente francesa nº 2137684 o US-3879376, que incluyen restos monoméricos que responden a las fórmulas (XIII), (XIV), (XV) siguientes, reunidas en su cadena:



estando el resto (XIII) presente en unas proporciones comprendidas entre 0 y 30%, el resto (XIV) en unas proporciones comprendidas entre 5 y 50% y el resto (XV) en unas proporciones comprendidas entre 30 y 90%, entendiéndose que en este resto (XV), R<sub>25</sub> representa un radical de fórmula:



5

en la que q designa cero ó 1;

si q=0, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> y R<sub>28</sub>, idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un resto metilo, hidroxilo, acetoxi o amino, un resto monoalcoilamina o un resto dialcoilamina opcionalmente interrumpidos por uno o más átomos de nitrógeno y/o opcionalmente sustituidos con uno o más grupos amina, hidroxilo, carboxilo, alcoilio, sulfónico, un resto alcoilio cuyo grupo alcoilio lleva un resto amino, siendo uno al menos de los radicales R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> y R<sub>28</sub> en este caso un átomo de hidrógeno;

10

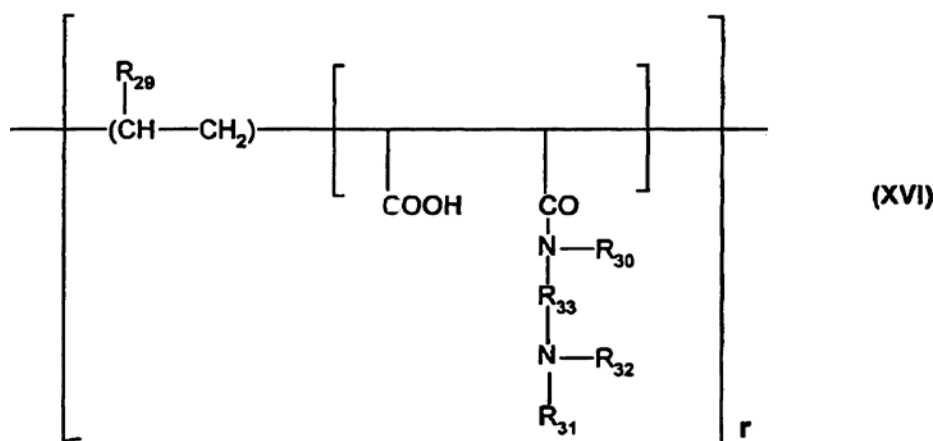
o si q=1, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> y R<sub>28</sub> representan cada uno un átomo de hidrógeno, así como las sales formadas por estos compuestos con unas bases o unos ácidos.

Unos polímeros de este tipo más particularmente preferidos comprenden de 0 a 20% en peso de restos (XIII), de 40 a 50% en peso de restos (XIV) y de 40 a 50% en peso de restos (XV) en las que R<sub>25</sub> designa el radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-;

15

(6) Los polímeros derivados de la N-carboxialquilación del quitosano, como el N-carboximetilquitosano o N-carboxibutilquitosano vendido bajo la denominación "EVALSAN" por la compañía JAN DEKKER.

(7) Los polímeros que responden a la fórmula general (XI), tales como los descritos, por ejemplo, en la patente francesa 1 400 366:



20

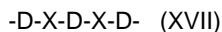
en la que R<sub>29</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, fenilo, R<sub>30</sub> designa hidrógeno o un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo, R<sub>31</sub> designa hidrógeno o un radical alquilo inferior, tal como metilo, etilo, R<sub>32</sub> designa un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo o un radical que responde a la fórmula -R<sub>33</sub>-N(R<sub>31</sub>)<sub>2</sub>, representando R<sub>33</sub> un grupo -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, teniendo R<sub>31</sub> los significados mencionados antes,

25

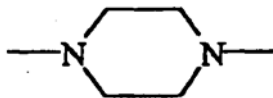
así como los homólogos superiores de estos radicales y que contienen hasta 6 átomos de carbono, r es tal que el peso molecular está comprendido entre 500 y 6.000.000, y preferiblemente entre 1000 y 1.000.000.

(8) Unos polímeros anfóteros de tipo -D-X-D-X- seleccionados entre:

a) los polímeros obtenidos por acción del ácido cloracético o del cloracetato de sodio sobre los compuestos que incluyen al menos una resto de fórmula:

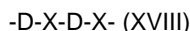


5 en la que D designa un radical

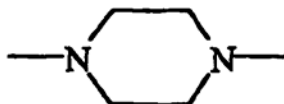


10 y X designa el símbolo E o E', E o E' idénticos o diferentes designan un radical bivalente, que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal no sustituida o sustituida con grupos hidroxilo y que puede tener además unos átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, 1 a 3 ciclos aromáticos y/o heterocíclicos; estando los átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre presentes en forma de grupos éter, tioéter, sulfóxido, sulfona, sulfonio, alquilamina, alquenilamina, grupos hidroxilo, bencilamina, óxido de amina, amonio cuaternario, amida, imida, alcohol, éster y/o uretano;

b) los polímeros de fórmula:



15 en la que D designa un radical



20 y X designa el símbolo E o E' y al menos una vez E'; teniendo E el significado indicado anteriormente y E' es un radical bivalente que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, sustituido o no por uno o más radicales hidroxilo y que incluye uno o varios átomos de nitrógeno, estando el átomo de nitrógeno sustituido con una cadena alquilo interrumpida opcionalmente por un átomo de oxígeno y que incluye, obligatoriamente, una o más funciones carboxilo o una o más funciones hidroxilo, y betainizadas por la reacción con el ácido cloracético o un cloracetato de sosa.

25 (9) Los copolímeros alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)viniléter/anhídrido maleico modificado parcialmente por semiamidificación con una N,N-dialquilaminoalquilamina tal como la N,N-dimetilaminopropilamina o por semiesterificación con una N,N-dialcanolamina. Estos copolímeros pueden asimismo incluir otros comonómeros vinílicos, tales como la vinilcaprolactama.

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

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

Las composiciones de la invención comprenden preferiblemente uno o más tensioactivos.

El o los tensioactivos pueden ser seleccionados indiferentemente, solos o en mezcla, de los tensioactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos, zwitteriónicos y catiónicos.

Los tensioactivos adecuados para la realización de la presente invención son, particularmente, los siguientes:

35 (i) Tensioactivo(s) aniónico(s):

A título de ejemplo de tensioactivos aniónicos que se pueden utilizar, solos o en mezclas, en el ámbito de la presente invención, se pueden citar particularmente (lista no limitativa) las sales (en particular, las sales alcalinas, en particular de sodio, sales de amonio, sales de aminas, sales de aminoalcoholes o sales de magnesio) de los compuestos siguientes: alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilamidoetersulfatos, alquilarilpolietersulfatos, monoglicérido sulfatos; alquilsulfonatos, alquifosfatos, alquilamidiasulfonatos, alquilarilsulfonatos, α-olefina-sulfonatos, parafina-sulfonatos; alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)sulfosuccinatos, alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)etersulfosuccinatos, alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)amidiasulfosuccinatos; alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)sulfoacetatos; acil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)sarcosinatos y acil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)glutamatos. Se pueden igualmente utilizar los ésteres de alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)poliglicósidos carboxílicos tales como los alquilglucósido citratos, los alquilpoliglicósido tartratos y los alquilpoliglicósido sulfosuccinatos, los alquilsulfosuccinatos; los acilsetionatos y los N-aciltauratos, el radical alquilo o acilo de cualquiera de los diferentes compuestos incluye preferiblemente de 12

a 20 átomos de carbono, y el radical arilo designa preferiblemente un grupo fenilo o bencilo. Entre los tensioactivos aniónicos que también se pueden utilizar, se pueden citar asimismo las sales de ácidos grasos, tales como las sales de ácidos oleico, ricinoleico, palmítico, esteárico, los ácidos de aceite de copra o de aceite de copra hidrogenado; los acil-lactilatos cuyo radical tiene 8 a 20 átomos de carbono. Se pueden igualmente utilizar los ácidos de alquil-D-galactosido urónicos y sus sales, los ácidos alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)eter-carboxílicos polioxialquilenados, los ácidos alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)aril-eter carboxílicos polioxialquilenados, los ácidos alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)amido-eter carboxílicos polioxialquilenados, y sus sales, en particular los que tienen de 2 a 50 grupos óxido de alquileo, en particular de etileno, y sus mezclas.

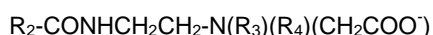
(ii) Tensioactivo(s) no iónico(s):

- 10 Los agentes tensioactivos no iónicos son también unos compuestos conocidos en sí (véase particularmente en este contexto "Handbook of Surfactants" por M.R. PORTER, ediciones Blackie & Son (Glasgow y London), 1991, p. 116-178) y su naturaleza no reviste, en el ámbito de la presente invención, ningún carácter crítico. Así, estos pueden ser seleccionados, en particular, entre (lista no limitativa) los alcoholes, los alfadioles, los alquilfenoles polietoxilados, polipropoxilados, que tienen una cadena grasa que incluye por ejemplo de 8 a 18 átomos de carbono, pudiendo estar comprendido el número de grupos óxido de etileno u óxido de propileno, particularmente, entre 2 y 50. Se pueden citar igualmente los copolímeros de óxido de etileno y de propileno, los condensados de óxido de etileno y de propileno sobre unos alcoholes grasos; las amidas grasas polietoxiladas que tienen preferiblemente de 2 a 30 moles de óxido de etileno, las amidas grasas poligliceroladas que incluyen una media de 1 a 5 grupos glicerol, y en particular de 1,5 a 4; los ésteres de ácidos grasos del sorbitán oxietilenados que tienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno; los ésteres de ácidos grasos de sacarosa, los ésteres de ácidos grasos del polietilenglicol, los alquilpoliglicósidos, los derivados de N-alquil-glucamina, los óxidos de aminas tales como los óxidos de alquil(C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)aminas o los óxidos de N-acilaminopropilmorfolina. Se señalará que los alquilpoliglicósidos constituyen unos tensioactivos no iónicos que encajan particularmente bien en el ámbito de la presente invención.

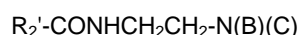
(iii) Tensioactivo(s) anfótero(s) o zwitteriónico(s):

- 25 Los agentes tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos, cuya naturaleza no reviste un carácter crítico en el ámbito de la presente invención, pueden ser particularmente (lista no limitativa) unos derivados de aminas secundarias o terciarias alifáticas, en los que el radical alifático es una cadena lineal o ramificada que incluye de 8 a 18 átomos de carbono y que contiene al menos un grupo aniónico hidrosolubilizante (por ejemplo carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato); se pueden citar igualmente las alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)betaínas, las sulfobetainas, las alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amidoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)betaínas o las alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amidoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfobetainas.

Entre los derivados de aminas, se pueden citar los productos vendidos bajo la denominación MIRANOL, tales como los que se describen en las patentes US-2 528 378 y US-2 781 354 y clasificados en el diccionario CTFA, 3ª edición, 1982, bajo las denominaciones Anfocarboxiglicinatos y Anfocarboxipropionatos de estructuras respectivas:



- 35 en la que: R<sub>2</sub> designa un radical alquilo lineal o ramificado de C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> que proviene por ejemplo de un ácido R<sub>2</sub>-COOH presente en el aceite de copra hidrolizado, un radical heptilo, nonilo o undecilo, R<sub>3</sub> designa un grupo beta-hidroxietilo y R<sub>4</sub> un grupo carboximetilo; y



en la que:

- 40 B representa -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX', C representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y', con z = 1 ó 2, X' designa el grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH o un átomo de hidrógeno

Y' designa -COOH o el radical -CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H

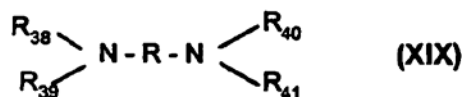
- 45 R<sub>2</sub>' designa un radical alquilo, lineal o ramificado, saturado o no, de C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, de un ácido R<sub>9</sub>-COOH presente, por ejemplo, en el aceite de copra o en el aceite de lino hidrolizado, un radical alquilo, particularmente de C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub> o C<sub>13</sub>, un radical alquilo de C<sub>17</sub> y su forma iso, un radical C<sub>17</sub> insaturado.

Estos compuestos están clasificados en el diccionario CTFA, 5ª edición, 1993, bajo las denominaciones Cocoanfodiacetato de disodio, Lauroanfodiacetato de disodio, Caprilanfodiacetato de disodio, Capriloanfodiacetato de disodio, Cocoanfodipropionato de disodio, Lauroanfodipropionato de disodio, Caprilanfodipropionato de disodio, Carpiloanfodipropionato de disodio, Ácido Lauroanfodipropiónico, Ácido Cocoanfodipropiónico.

- 50 A título de ejemplo, se puede citar el cocoanfodiacetato comercializado bajo la denominación comercial MIRANOL® C2M concentrado por la compañía RHODIA CHIMIE.

(iv) Tensioactivos catiónicos:

- 5 Entre los tensioactivos catiónicos se pueden citar en particular (lista no limitativa): las sales de aminas grasas primarias, secundarias o terciarias, opcionalmente polioxialquiladas; las sales de amonio cuaternario tales como los cloruros o los bromuros de tetraalquilamonio, de alquilamidoalquiltrialquilamonio, de trialquilbencilamonio, de trialquilhidroxialquilamonio o de alquilpiridinio; los derivados de imidazolina; o los óxidos de aminas con carácter catiónico.
- Las cantidades de agentes tensioactivos presentes en la composición según la invención pueden variar de 0,01 a 40% y preferiblemente de 0,5 a 30% del peso total de la composición.
- 10 Las composiciones según la invención pueden asimismo contener unos agentes de ajuste de la reología no asociativos, tales como espesantes celulósicos (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.), la goma de guar y sus derivados (hidroxipropilguar, etc.), las gomas de origen microbiano (goma de xantano, goma de escleroglucano, etc.), espesantes sintéticos, tales como los homopolímeros reticulados de ácido acrílico o de ácido acrilamidopropanosulfónico.
- Estos espesantes complementarios pueden representar de 0,01 a 10% en peso del peso total de la composición.
- 15 El medio de la composición apropiado para el tinte es preferiblemente un medio acuoso constituido por agua y puede, ventajosamente, contener unos disolventes orgánicos aceptables cosméticamente, entre ellos, más particularmente, unos alcoholes tales como el alcohol etílico, isopropílico, bencílico y fenilético, o unos polioles o éteres de polioles tales como, por ejemplo, los éteres monometílico, monoetílico y monobutílico de etilenglicol, el propilenglicol o sus éteres tales como, por ejemplo, el monometiléter de propilenglicol, el butilenglicol, el dipropilenglicol, así como los alquiléteres de dietilenglicol como, por ejemplo, el monoetiléter o el monobutiléter del dietilenglicol.
- 20 Los disolventes pueden entonces estar presentes en unas concentraciones comprendidas entre aproximadamente 0,5 y 20% y, preferiblemente, entre aproximadamente 2 y 10% en peso con respecto al peso total de la composición.
- La composición (A) puede comprender incluso una cantidad eficaz de otros agentes, por otra parte ya conocidos anteriormente en la coloración por oxidación, tales como diversos adyuvantes habituales como agentes secuestrantes, tales como EDTA y el ácido etidróico, unos filtros UV, ceras, siliconas volátiles o no, cíclicas o lineales o ramificadas, organomodificadas (en particular por grupos aminas) o no, conservantes, ceramidas, seudoceramidas, aceites vegetales, minerales o de síntesis, vitaminas o provitaminas como el pantenol.
- 25 Dicha composición puede igualmente comprender agentes reductores o antioxidantes. Estos 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-metil-hidroquinona, la terc-butil-hidroquinona y el ácido homogentístico, y están entonces generalmente presentes en cantidades comprendidas entre 0,05 y 1,5% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 30 Por supuesto, el experto en la técnica tratará de seleccionar el o los eventuales compuestos complementarios mencionados anteriormente, de tal manera que las propiedades ventajosas relacionadas intrínsecamente con la composición tintórea según la invención no sean, o no sean sustancialmente, alteradas por la o las adjunciones consideradas.
- 35 En la composición lista para usar o en la composición (B), el agente oxidante se selecciona preferiblemente entre el peróxido de urea, los bromatos o ferricianuros de metales alcalinos, los persales tales como los perboratos y los persulfatos. Se prefiere particularmente el uso del peróxido de hidrógeno. Este agente oxidante está ventajosamente constituido por una disolución de agua oxigenada cuya dosificación puede variar, más particularmente, de 1 a 40 volúmenes, y aún más preferiblemente de 5 a 40.
- 40 Se pueden asimismo utilizar como agente oxidante una o más enzimas de oxidorreducción tales como las lacasas, peroxidasas y oxidorreductasas de 2 electrones (tales como la uricasa), según sea el caso, en presencia de su donante o cofactor respectivo.
- 45 El pH de la composición lista para usar y aplicada sobre las fibras queratínicas [composición que resulta de la mezcla de la composición tintórea (A) y de la composición oxidante (B)], está generalmente comprendido entre los valores 4 y 11. Preferentemente, está comprendido entre 6 y 10, y se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes conocidos en la técnica de teñido de fibras queratínicas.
- 50 Entre los agentes alcalinizantes, se pueden citar, a título de ejemplo, amoníaco, carbonatos alcalinos, alcanolaminas tales como las mono, di y trietanolaminas, así como sus derivados, las hidroxialquilaminas y las etilendiaminas oxietilenadas y/o oxipropilenadas, los hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de la fórmula (XIX) siguiente:



en la que R es un resto propileno opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; 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, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 5 Los agentes acidificantes son clásicamente, a título de ejemplo, unos ácidos minerales u orgánicos tal como el ácido clorhídrico, ortofosfórico, unos ácidos carboxílicos tal como el ácido tártrico, cítrico, láctico o unos ácidos sulfónicos.

El procedimiento de teñido consiste preferiblemente en aplicar la composición lista para usar, realizada extemporáneamente en el momento del uso a partir de las composiciones (A) y (B) descritas antes, en las fibras queratínicas secas o húmedas, y en dejar actuar durante un tiempo de reposo comprendido, preferiblemente, entre 1 y 60 minutos y más preferiblemente entre 10 y 45 minutos, aclarar las fibras y después, opcionalmente, lavarlas con champú, después aclararlas de nuevo y secarlas.

Una variante de este procedimiento consiste en aplicar secuencialmente, de manera aplazada o simultánea, sobre las fibras queratínicas secas o húmedas, con un eventual aclarado intermedio, una composición descrita anteriormente y una composición que comprende un agente oxidante, y dejar actuar dichas composiciones durante un tiempo de reposo comprendido entre 1 y 60 minutos, aclarar las fibras y después opcionalmente lavarlas con champú, aclararlas nuevamente y secarlas.

El ejemplo siguiente sirve para ilustrar la invención.

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

Mezcla de alcoholes lineales de C18 a C24 (C18/C20/C22/C24: 7/57/30/6- cantidad de alcohol > 95%)	3
Alcohol estearílico oxietileno (2OE)	4,5
Alcohol estearílico oxietileno (21 OE)	1,75
Ácido oleico	2,6
Poliuretano catiónico de cadena grasa obtenido a partir de la condensación de 1,3bis(isocianatometilciclohexano), de N,N-dimetiletanolamina cuaternizada con el bromododecano, de N,N-dimetiletanolamina y de polioxietileno de peso molecular 10.000	0,2
Ácido poliacrílico reticulado	0,4
Hidroxipropil-metil-celulosa	0,2
Monoetanolamida de ácido esteárico	3
Merquat 100 en disolución acuosa al 40%	4
Polímero catiónico de fórmula (W)	2
Propilenglicol	2
Metabisulfito de sodio	0,71
EDTA (ácido etilendiamina-tetra-acético)	0,2
Hidroquinona de ter-butilo	0,3
1,4-diaminobenceno	0,2
Para-aminofenol	1,2
1,3-dihidroxibenceno	0,1
1-hidroxi-3-amino-benceno	0,2
1-metil-2-hidroxi-4-β-hidroxietilamino-benceno	0,8

## ES 2 376 741 T3

Monoetanolamina	1
Amoniaco al 20% de NH <sub>3</sub>	11
Perfume c.s	
Agua desmineralizada c.s.p	100

5 Esta composición se mezcla en el momento del uso con una composición oxidante en forma de emulsión, que contiene como agente oxidante 7,5% de peróxido de hidrógeno, a razón de 1 parte en peso de la composición colorante para 1,5 partes en peso de composición oxidante. La mezcla obtenida se aplica sobre mechones de cabello naturales con 90% de canas y se deja reposar durante 30 minutos. Después del aclarado, del lavado con champú y del secado, se obtiene un cabello teñido en unas tonalidades sostenidas castaño rojo cobrizo.



**REIVINDICACIONES**

1. Composición para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, caracterizada por que comprende, en un medio apropiado para el tinte,
- a) al menos un colorante de oxidación,
- 5        b) al menos un alcohol graso no oxialquilenado,
- c) al menos un polímero asociativo, seleccionado entre los polímeros anfífilos, y
  - d) al menos una amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub>, estando comprendida entre 5 y 20 la relación en peso de la amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub> sobre el polímero asociativo.
- 10       2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que la amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub> se selecciona entre las amidas de una alcanolamina de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub>, y preferiblemente entre las amidas de una alcanolamina de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que la amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub> se selecciona entre:
- la dietanolamida de ácido oleico,
- 15       - la monoetanolamida de ácido mirístico,
- la dietanolamida de ácidos grasos de soja,
  - la etanolamida de ácido esteárico,
  - la monoisopropanolamida de ácido oleico,
  - la dietanolamida de ácido oleico,
- 20       - la monoetanolamida de ácido esteárico,
- la monoetanolamida de ácido behénico,
  - la monoisopropanolamida de ácido isoesteárico,
  - la dietanolamida de ácido erúcido,
  - la monoetanolamida de ácido ricinoleico
- 25       4. Composición según la reivindicación 3, caracterizada por que la amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub> se selecciona entre:
- la dietanolamida de ácido oleico,
  - la monoetanolamida de ácido mirístico,
  - la dietanolamida de ácidos grasos de soja,
- 30       - la etanolamida de ácido esteárico,
- la dietanolamida de ácido oleico,
  - la monoetanolamida de ácido esteárico,
  - la monoetanolamida de ácido behénico,
  - la dietanolamida de ácido erúcido,
- 35       - la monoetanolamida de ácido ricinoleico
5. Composición según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que la amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub> está presente en la composición en proporciones en peso comprendidas entre 0,1 y 10%, y preferiblemente entre 1 y 5% del peso total de la composición.
- 40       6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el alcohol graso no oxialquilenado se selecciona entre los alcoholes láurico, cetílico, estearílico, oleico, behénico, linoleico, undecilénico, palmitoleico, araquidónico, erúcido, y sus mezclas.

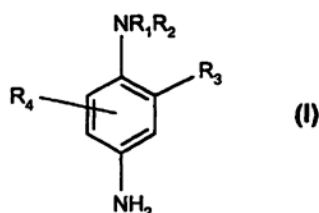
7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el alcohol graso no oxialquileno está presente en la composición en proporciones en peso comprendidas entre 0,1 y 20% y preferiblemente entre 1 y 10% del peso total de la composición.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el colorante de oxidación se selecciona entre las bases de oxidación y/o los acopladores.

9. Composición según la reivindicación 8, caracterizada por que comprende al menos una base de oxidación.

10. Composición según la reivindicación 8 o 9, caracterizada por que las bases de oxidación se seleccionan entre las orto- y para-fenilendiaminas, las bases dobles, los orto- y para-aminofenoles, las bases heterocíclicas, así como las sales de adición de estos compuestos con un ácido.

11. Composición según la reivindicación 10, caracterizada por que las para-fenilendiaminas se seleccionan entre los compuestos de la fórmula (I) siguiente:



en la que:

- R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroalquilo de 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>), alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-aminofenilo;

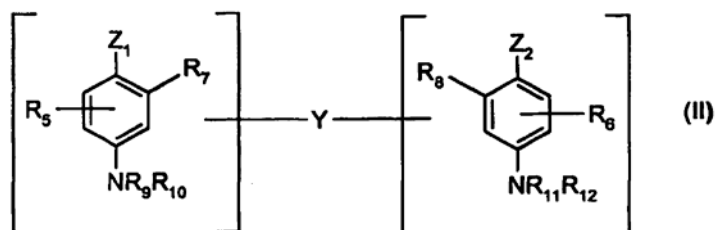
- R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o polihidroalquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alquilo de C<sub>1</sub>-C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

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

- R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo, carboxi, monohidroalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroalcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acetilaminoalcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mesilaminoalcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o carbamiloalcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

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

12. Composición según la reivindicación 10, caracterizada por que las bases dobles se seleccionan entre los compuestos de la fórmula (II) siguiente:



en la que:

- Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o -NH<sub>2</sub>, que puede ser sustituido con un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o con un brazo de enlace Y;

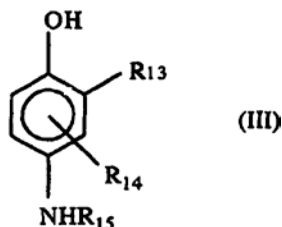
- el brazo de enlace Y representa una cadena de alqueno que contiene de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada que puede estar interrumpida o terminada por uno o más grupos nitrogenados y/o por uno o más heteroátomos, y opcionalmente sustituida con uno o más radicales hidroxilo o alcoxi de C<sub>1</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 de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroalquilo de la C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un brazo de enlace 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 enlace Y o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) no contienen más que un sólo brazo de enlace Y por molécula.

13. Composición según la reivindicación 10, caracterizada por que los para-aminofenoles se seleccionan entre los compuestos de la fórmula (III) siguiente:



5 en la que:

R<sub>13</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroalquilo de 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>) o aminoalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o hidroalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

R<sub>14</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroalquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cianoalquilo de 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>).

10 R<sub>15</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

14. Composición según la reivindicación 10, caracterizada por que las bases heterocíclicas se seleccionan entre los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos y los derivados pirazólicos.

15. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, caracterizada por que las bases de oxidación representan de 0,0005 a 12% y preferiblemente de 0,005 a 8% en peso del peso total de la composición.

15 16. Composición según la reivindicación 8, caracterizada por que los acopladores se seleccionan entre las metafenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los metadifenoles, los acopladores heterocíclicos, y las sales de adición de estos compuestos con un ácido.

17. Composición según la reivindicación 8 o 16, caracterizada por que los acopladores representan de 0,0001 a 10%, y preferiblemente de 0,005 a 5% en peso del peso total de la composición.

20 18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 17, caracterizada por que las sales de adición con un ácido de los colorantes de oxidación se seleccionan entre los hidroclouros, hidrobromuros, sulfatos, tartratos, lactatos y acetatos.

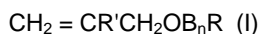
19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende además colorantes directos.

25 20. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero anfífilo asociativo se selecciona entre los polímeros asociativos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros.

21. Composición según la reivindicación 20, caracterizada por que el polímero asociativo es un polímero asociativo aniónico de cadena grasa que contiene al menos un resto hidrófilo y al menos un resto éter de alilo de cadena grasa.

30 22. Composición según la reivindicación 21, caracterizada por que el resto hidrófilo es un monómero aniónico insaturado etilénico y, preferiblemente, un ácido carboxílico vinílico.

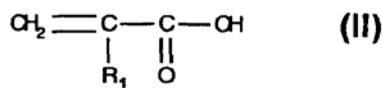
23. Composición según la reivindicación 21, caracterizada por que el resto éter de alilo de cadena grasa es un monómero de la fórmula (I) siguiente:



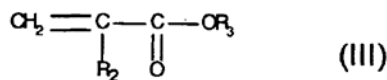
35 en la que R' designa H o CH<sub>3</sub>, B designa el radical etilenoxi, n es cero o designa un número entero que oscila entre 1 y 100, R designa un radical hidrocarbonado seleccionado entre los radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilo, que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 24, y más particularmente aún de 12 a 18 átomos de carbono.

40 24. Composición según la reivindicación 21, caracterizada por que el polímero asociativo aniónico de cadena grasa contiene al menos un resto hidrófilo de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico y de al menos un resto hidrófobo de tipo éster de alquilo(C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) de ácido carboxílico insaturado.

25. Composición según la reivindicación 24, caracterizada por que el resto hidrófilo de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico corresponde al monómero de la fórmula (II) siguiente:



en la que R<sub>1</sub> designa H o CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, y cuyo resto hidrófobo 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:



- 5 en la que R<sub>2</sub> designa H o CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, designando R<sub>3</sub> un radical alquilo de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> y preferiblemente de C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.
26. Composición según la reivindicación 21, caracterizada por que el polímero asociativo de cadena grasa es un terpolímero de anhídrido maleico/ $\alpha$ -olefina de C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maleato de alquilo.
27. Composición según la reivindicación 21, caracterizada por que el polímero asociativo de cadena grasa es un terpolímero acrílico que comprende:
- 10 (a) aproximadamente de 20% a 70% en peso de un ácido carboxílico de insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica,
- (b) aproximadamente de 20% a 80% en peso de monómero de insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica no tensioactivo diferente de (a),
- (c) aproximadamente de 0,5% a 60% en peso de un mono-uretano no iónico que es el producto de reacción de un tensioactivo monohídrico con un monoisocianato de insaturación monoetilénica.
- 15 28. Composición según la reivindicación 21, caracterizada por que el polímero asociativo de cadena grasa se selecciona entre los copolímeros que contienen entre sus monómeros un ácido carboxílico de insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica y un éster de ácido carboxílico de insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica y un alcohol graso oxialquileno.
- 20 29. Composición según la reivindicación 20, caracterizada por que el polímero asociativo de cadena grasa no iónico se selecciona del grupo formado por:
- (1) las celulosas modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa;
- (2) los hidroxipropilguares modificados por grupos que comprenden al menos una cadena grasa;
- (3) los poliuretanos poliéteres que constan en su cadena a la vez de unas secuencias hidrófilas de naturaleza polioxi-etilénica y unas secuencias hidrófobas que son cadenas alifáticas solas y/o cadenas cicloalifáticas y/o aromáticas;
- 25 (4) los copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena grasa;
- (5) los copolímeros de metacrilatos o acrilatos de alquilos de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y de monómeros anfífilos que comprenden al menos una cadena grasa;
- (6) los copolímeros de metacrilatos o acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que comprenden al menos una cadena grasa;
- 30 (7) los polímeros de estructura aminoplasto-éter que posee al menos una cadena grasa.
30. Composición según la reivindicación 29, caracterizada por que los poliéteres poliuretanos constan de al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas, que tienen de 8 a 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, siendo las cadenas hidrocarbonadas cadenas colgantes o cadenas en el extremo de la secuencia hidrófila.
- 35 31. Composición según la reivindicación 29, caracterizada por que los poliéteres poliuretanos son multise secuenciados, y preferiblemente en forma de tribloque.
32. Composición según la reivindicación 20, caracterizada por que el polímero asociativo es un polímero catiónico que contiene al menos una cadena grasa y se selecciona entre:
- (i) las celulosas cuaternizadas modificadas por unos grupos que comprenden al menos una cadena grasa,
- 40 (ii) las hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por unos grupos que comprenden al menos una cadena grasa,
- (iii) los poliuretanos catiónicos,

(iv) las polivinil-lactamas catiónicas,

(v) el terpolímero acrílico constituido por acrilatos, amino(met)acrilatos e itaconato de alquilo de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> polioxi-etileno con 20 moles de óxido de etileno.

5 33. Composición según la reivindicación 32, caracterizada por que los grupos alquilo de celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas contienen de 8 a 30 átomos de carbono.

34. Composición según la reivindicación 32 ó 33, caracterizada por que el polímero anfífilo catiónico es una hidroxietilcelulosa cuaternizada modificada por un grupo alquilo de C<sub>12</sub> o C<sub>18</sub>.

35. Composición según la reivindicación 32, caracterizada por que el poliuretano anfífilo catiónico es un polímero de la fórmula (Ia) siguiente:



en la que:

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

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

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

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

Y representa un grupo hidrófilo;

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

20 n, m y p tienen como valor cada uno independientemente entre sí de 0 a 1000;

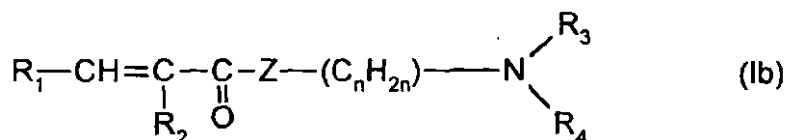
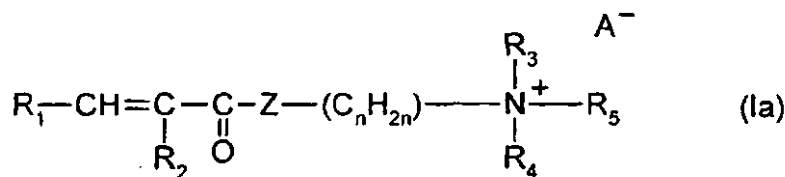
la molécula contiene al menos una función amina protonada o cuaternizada y al menos un grupo hidrófobo.

36. Composición según la reivindicación 20, caracterizada por que el polímero anfótero contiene al menos una cadena grasa que tiene de 8 a 30 átomos de carbono y al menos un resto catiónico no cíclico.

25 37. Composición según la reivindicación 36, caracterizada por que el polímero anfótero comprende de 1 a 20% en moles de monómero que contiene una cadena grasa, con respecto al número total de moles de monómeros.

38. Composición según la reivindicación 36 ó 37, caracterizada por que los polímeros anfóteros comprenden:

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



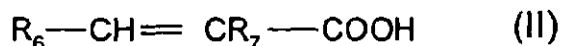
30 en las que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono,

Z representa un grupo NH o un átomo de oxígeno,

n es un número entero de 2 a 5,

A<sup>-</sup> es un anión procedente de un ácido orgánico o mineral;

2) al menos un monómero de fórmula (II)



en la que  $R_6$  y  $R_7$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo; y

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



en la que  $R_6$  y  $R_7$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, X designa un átomo de oxígeno o de nitrógeno y  $R_8$  designa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono;

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

10 39. Composición según la reivindicación 38, caracterizada por que los monómeros de fórmula (Ia) y (Ib) se seleccionan del grupo constituido por dimetilaminoetilmetacrilato, dimetilaminoetilacrilato, dietilaminoetilmetacrilato, dietilaminoetilacrilato, dimetilaminopropilmetacrilato, dimetilaminopropilacrilato, dimetilaminopropilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, opcionalmente cuaternizados.

40. Composición según la reivindicación 38 ó 39, caracterizada por que el monómero de fórmula (Ia) se selecciona entre el cloruro de acrilamidopropil trimetil amonio y el cloruro de metacrilamidopropil trimetil amonio.

15 41. Composición según la reivindicación 38, caracterizada por que el monómero de fórmula (II) se selecciona del grupo constituido por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico y el ácido metil-2-crotonico.

42. Composición según la reivindicación 38, caracterizada por que el monómero de fórmula (III) se selecciona del grupo constituido por los acrilatos o metacrilatos de alquilo de  $C_{12}-C_{22}$ , y preferiblemente de  $C_{16}-C_{18}$ .

20 43. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el o los polímeros asociativos están presentes en la composición en cantidades en peso comprendidas entre 0,05 y 10%, y preferiblemente entre 0,1 y 5% del peso total de la composición.

44. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizada por que el polímero asociativo es un polímero de cadena grasa de tipo catiónico.

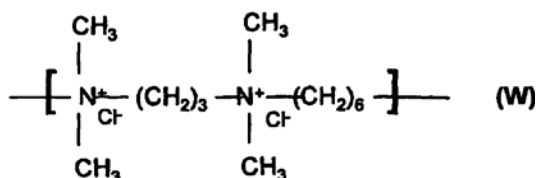
25 45. Composición según la reivindicación 44, caracterizada por que el polímero asociativo se selecciona entre los poliuretanos catiónicos.

46. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la relación en peso de la amida de una alcanolamina y de un ácido graso de  $C_{14}-C_{30}$  sobre el alcohol graso no oxietilenado está comprendida entre 0,1 y 10, preferiblemente entre 0,5 y 5.

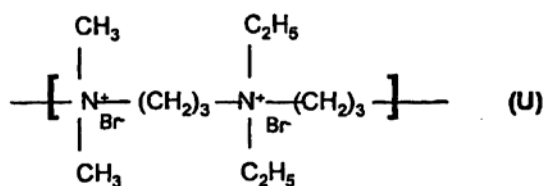
30 47. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición contiene además al menos un polímero sustantivo anfótero o catiónico diferente de los definidos en cualquiera de las reivindicaciones 20 a 44.

48. Composición según la reivindicación 47, caracterizada por que el polímero sustantivo es el homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio.

35 49. Composición según la reivindicación 47, caracterizada por que el polímero sustantivo es un polímero con restos recurrentes de la fórmula (W) siguiente:



50. Composición según la reivindicación 47, caracterizada por que el polímero sustantivo es un polímero con restos recurrentes de la fórmula (U) siguiente:



51. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 47 a 50, caracterizada por que el o los polímeros sustantivos catiónicos o anfóteros representan de 0,01 a 10%, preferiblemente de 0,05% a 5% y más preferiblemente de 0,1 a 3% del peso total de la composición.
- 5 52. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende al menos un tensioactivo seleccionado entre los tensioactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos, zwitteriónicos y catiónicos.
53. Composición según la reivindicación 52, caracterizada por que los tensioactivos representan de 0,01 a 40% y preferiblemente de 0,5 a 30% en peso del peso total de la composición.
- 10 54. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende al menos un espesante complementario.
55. Composición según la reivindicación 54, caracterizada por que el espesante complementario es un espesante celulósico, un derivado de goma de guar, una goma de origen microbiano, un espesante sintético.
- 15 56. Composición según la reivindicación 54 ó 55, caracterizada por que el o los espesantes complementarios representan de 0,01 a 10% en peso del peso total de la composición.
57. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende además al menos un agente reductor, en cantidades que oscilan entre 0,05 y 1,5% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 20 58. Composición lista para usar según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende además un agente oxidante.
59. Composición según la reivindicación 58, caracterizada por que el agente oxidante se selecciona entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos o ferricianuros de metales alcalinos, los persales, las enzimas de oxidorreducción con, opcionalmente, su donante o cofactor respectivo.
60. Composición según la reivindicación 59, caracterizada por que el agente oxidante es el peróxido de hidrógeno.
- 25 61. Composición según la reivindicación 60, caracterizada por que el agente oxidante es una disolución de agua oxigenada cuyo título varía de 1 a 40 volúmenes.
62. Composición según la reivindicación 57, caracterizada por que posee un pH comprendido entre 4 y 11.