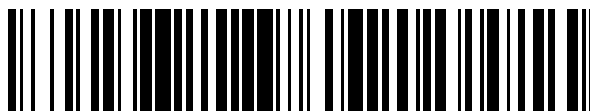


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 642**

51 Int. Cl.:

A61K 8/34 (2006.01)

A61K 8/87 (2006.01)

A61K 8/46 (2006.01)

A61K 8/86 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06015350 .9**

96 Fecha de presentación: **26.11.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1716841**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2006**

54 Título: **Composición de teñido por oxidación de fibras queratínicas**

30 Prioridad:
06.12.2002 FR 0215474

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.08.2012

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

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

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 386 642 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 de fibras queratínicas

5 La presente invención se refiere a una composición para el teñido por oxidación de fibras queratínicas, en particular de fibras queratínicas humanas y más particularmente del cabello, que comprende al menos un colorante por oxidación, al menos un alcohol graso, al menos un polímero asociativo no iónico particular y al menos un alquilsulfato de C₁₄-C₃₀.

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

10 Los precursores de colorantes por oxidación son unos compuestos inicialmente poco o nada coloreados que desarrollan su poder tintóreo en el seno del cabello en presencia de agentes oxidantes, llevando 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
15 composiciones tintóreas utilizadas en el teñido por oxidación y están representadas más particularmente por unas metafenilendiaminas, unos meta-aminofenoles y unos metadifenoles, y ciertos compuestos heterocíclicos.

La variedad de las moléculas puestas en juego, que están constituidas, por un lado, por las "bases de oxidación" y, por otro lado, por los "acopladores", permite la obtención de una gama rica de colores.

20 Las composiciones que contienen unos colorantes por 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. Estas cremas presentan generalmente una cantidad importante de alcoholes grasos y de ácido poliacrílico reticulado, a fin de asegurar la consistencia y estabilidad del medio.

25 Sin embargo, la solicitante ha constatado que esta cantidad elevada de alcoholes grasos conllevaba una evolución de la viscosidad de la composición tintórea en el tiempo, traduciéndose por una degradación de la facilidad de mezcla con el oxidante, y una degradación de las calidades de uso, como por ejemplo la eliminación en el aclarado.

Se conoce del documento WO 00/69400 una composición para el teñido por oxidación que contiene, en particular, una asociación base de oxidación/acoplador, una combinación de tensioactivos aniónicos y no iónicos, un compuesto a base de alcohol de viscosidad inferior a 100 mPa.s, y un copolímero de acrilatos.

30 Del documento DE 200 18 140, se conoce también una composición oxidante para el teñido por oxidación de fibras queratínicas que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un espesante asociativo no iónico, anfífilo, de tipo copolímero aminoplasto/poliéter. La composición puede comprender además unos componentes opcionales tales como unos tensioactivos aniónicos, entre los cuales se citan los alquil-sulfatos de C₁₂-C₁₈, como agentes estabilizantes, y unos alcoholes grasos como componentes grasos. Esta composición oxidante se utiliza en asociación con una composición colorante que comprende unas bases de oxidación y unos acopladores.

35 Ahora bien, después de importantes investigaciones llevadas a cabo sobre la cuestión, la solicitante acaba de descubrir ahora que unas composiciones de teñido por oxidación que comprenden un colorante por oxidación, un alcohol graso, un polímero asociativo no iónico particular y un alquilsulfato de C₁₄-C₃₀ presentan una consistencia satisfactoria y una viscosidad estable en el tiempo, sin que sea necesario aumentar la concentración en alcoholes grasos o utilizar otros agentes espesantes de tipo ácido poliacrílico reticulado.

40 Este descubrimiento es la base de la presente invención.

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

a) al menos un colorante por oxidación,

45 b) al menos un alcohol graso,

c) al menos un polímero asociativo seleccionado 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;

50 (3) los poliuretanos poliéteres que comprenden, en su cadena, a la vez secuencias hidrófilas de naturaleza polioxietilenada y secuencias hidrófobas que son enlaces alifáticos solos y/o enlaces cicloalifáticos y/o aromáticos;

(4) los copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena grasa;

(5) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilos de C₁-C₆ y de monómeros anfífilos que comprenden al menos una cadena grasa; y

5 (6) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que comprenden al menos una cadena grasa;

d) al menos un alquilsulfato de C₁₄-C₃₀.

Otro objeto de la invención se refiere a una composición lista para su uso en el teñido de fibras queratínicas que comprende al menos un colorante por oxidación, al menos un alcohol graso, al menos un polímero asociativo no iónico particular, al menos un alquilsulfato de C₁₄-C₃₀ y un agente oxidante.

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

15 La invención pretende igualmente un procedimiento de teñido por oxidación de fibras queratínicas, y en particular de fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, que consiste en aplicar sobre las fibras una composición (A) que contiene, en un medio apropiado para el teñido, al menos un colorante por oxidación, al menos un alcohol graso, al menos un polímero asociativo no iónico particular y al menos un alquilsulfato de C₁₄-C₃₀, estando el color revelado a 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 sobre las fibras secuencialmente antes o después de la composición (A), con o sin aclarado intermedio.

20 La invención tiene igualmente por objeto unos dispositivos de teñido con varios compartimientos o "kits" con varios compartimientos para el teñido por oxidación de fibras queratínicas, en particular de fibras queratínicas humanas tales como el cabello. Un dispositivo según la invención puede incluir un primer compartimiento que contiene al menos un colorante por oxidación, al menos un alcohol graso, eventualmente oxialquilenado o glicerolado, al menos un polímero asociativo no iónico particular y al menos un alquilsulfato de C₁₄-C₃₀, y un segundo compartimiento que
25 contiene un agente oxidante.

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

El alquilsulfato de C₁₄-C₃₀ se selecciona preferiblemente entre

30 - el cetosteáril sulfato de sodio, y en particular el comercializado bajo la denominación comercial LANETTE E por la compañía COGNIS,

- el miristil sulfato de sodio, y en particular el comercializado bajo la denominación comercial NIKKOL SMS-F por la compañía NIKKO.

El alquilsulfato de C₁₄-C₃₀ está presente en la composición en unas proporciones en peso comprendidas preferiblemente entre 0,1 y 10%, y aún más preferiblemente entre 0,5 y 5% del peso total de la composición.

35 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.

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

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

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

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

45 se pueden citar, a título de ejemplo:

- las hidroxietilcelulosas modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como unos grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, o sus mezclas, y en los que los grupos alquilo son preferiblemente de C₈-C₂₂, tal como el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alquilo de C₁₆) vendido por la compañía AQUALON, o el producto BERMOCOLL EHM 100 vendido 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) vendido 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 C₂₂) vendido por la compañía LAMBERTI, los productos RE210-18 (cadena de alquilo de C₁₄) y RE205-1 (cadena de alquilo de C₂₀) vendidos por la compañía RHODIA.

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

se pueden citar, a título de ejemplo:

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

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

- (5) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilos de C₁-C₆ y de monómeros anfífilos que comprenden al menos una cadena grasa, tal como, por ejemplo, el copolímero acrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietilenado vendido por la compañía GOLDSCHMIDT bajo la denominación de ANTIL 208.

15 - (6) los copolímeros de metacrilatos o de 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.

- (3) los poliuretanos poliéteres que constan en su cadena, simultáneamente, de secuencias hidrófilas de naturaleza generalmente polioxietilenada y secuencias hidrófobas que pueden ser enlaces alifáticos solos y/o enlaces cicloalifáticos y/o aromáticos.

20 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.

25 Los poliéteres poliuretanos pueden ser multisequenciados, en particular en forma de tribloque. Las secuencias hidrófobas pueden estar en cada extremo de la cadena (por ejemplo: copolímero tribloque de secuencia central hidrófila) o repartidas al mismo tiempo en las extremidades y en la cadena (copolímero multisequenciado, por ejemplo). Estos mismos polímeros pueden estar igualmente en injertos o en estrella.

30 Los poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa pueden ser copolímeros tribloques cuya secuencia hidrófila es una cadena polioxietilenada que tiene de 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 también entre los poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa, aquellos cuyas secuencias hidrófilas están enlazadas a las secuencias lipófilas por otros enlaces químicos.

35 A título de ejemplo de poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa utilizables en la invención, se pueden utilizar, también, el Rhéolate 205 de función urea vendido 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 estearílico y de bis(4-ciclohexil-isocianato) de metileno (SMDI), al 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y de agua (81%); el ACULYN 44 es un policondensado de polietilenglicol de 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de bis(4-ciclohexil-isocianato) de metileno (SMDI), al 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y de agua (26%)].

Se puede citar también el producto ELFACOS T210 de cadena alquilo de C₁₂₋₁₄ y el producto ELFACOS T212 de cadena alquilo de C₁₈ de AKZO.

45 También se puede utilizar el producto DW 1206B de ROHM & HAAS de cadena alquilo de C₂₀ y con enlace de uretano, propuesto al 20% de materia seca en agua.

50 Se pueden utilizar también disoluciones o dispersiones de estos polímeros, en particular en agua o en medio hidroalcohólico. A título de ejemplo de tales polímeros, se pueden citar Rhéolate 255, Rhéolate 278 y Rhéolate 244 vendidos por la compañía RHEOX. También se puede utilizar el producto DW 1206F y el DW 1206J propuestos 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).

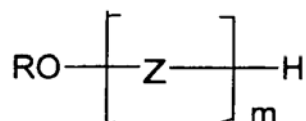
El o los polímeros asociativos no iónicos están presentes en la composición en cantidades en peso comprendidas preferiblemente entre 0,05 y 10%, y aún más preferiblemente entre 0,1 y 5% del peso total de la composición.

La relación en peso de alquilsulfato de C₁₄-C₃₀ sobre el polímero asociativo no iónico está preferiblemente comprendida entre 0,1 y 10, y más preferiblemente entre 0,5 y 5.

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

Preferiblemente, el alcohol graso es oxialquileno o glicerolado.

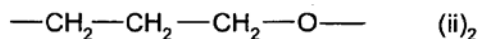
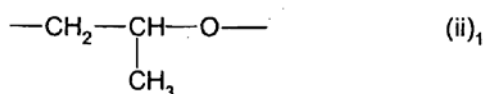
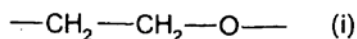
10 Por alcohol graso oxialquileno, según la invención, se entiende cualquier alcohol graso puro de estructura siguiente:



en la que:

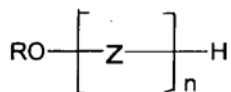
R designa un radical saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 40 átomos de carbono, y preferiblemente de 8 a 30,

15 Z representa un radical oxietileno (i) y/o oxipropileno (ii)₁ y (ii)₂ de fórmulas respectivas siguientes:



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

Por alcohol graso glicerolado, se entiende cualquier alcohol graso puro de estructura siguiente:

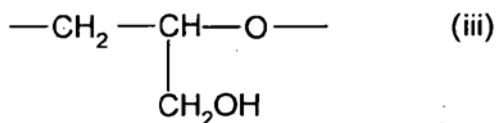


20

en la que,

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

Z representa un radical glicerolado (iii) de fórmula siguiente:



25

n representa el número de grupos glicerol (iii) y está comprendido entre 1 y 30 y preferiblemente entre 1 y 10.

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

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

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

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

5 Empilan KA 2.5/90FL (ALBRIGHT & WILSON) y Mergital BL309 (COGNIS) [alcohol decílico 3 OE];

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

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

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

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

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

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

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

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

Emulgin B1 (COGNIS) [alcohol cetilestearílico 12 OE];

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

Witconol APM (GOLDSCHMIT) [alcohol mirístico 3 OP].

Como compuestos de tipo alcohol graso glicerolado, se puede citar en particular el alcohol laurico de 4 moles de glicerol (nombre INPCI: POLIGLICERIL-4 LAURIL ÉTER), el alcohol oleico de 4 moles de glicerol (nombre INPCI: POLIGLICERIL-4 OLEIL ÉTER), el alcohol oleico de 2 moles de glicerol (nombre INPCI: POLIGLICERIL-2 OLEIL ÉTER), el alcohol cetearílico de 2 moles de glicerol, el alcohol cetearílico de 6 moles de glicerol, el alcohol oleocetílico de 6 moles de glicerol, y el octadecanol de 6 moles de glicerol.

20

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

El alcohol graso está presente en la composición en proporciones en peso comprendidas preferiblemente entre 0,05 y 30%, y aún más preferiblemente entre 0,5 y 20% del peso total de la composición.

25

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

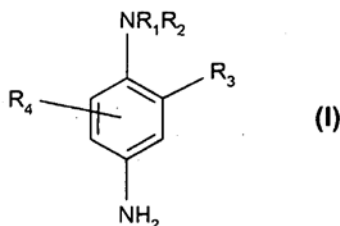
Preferiblemente, las composiciones según la invención contienen al menos una base de oxidación.

Las bases de oxidación que se pueden utilizar en la presente invención se seleccionan entre las clásicamente conocidas en teñido por oxidación, y entre las cuales se pueden citar 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.

30

Se pueden citar en particular:

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



35 en la que:

R₁ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroxialquilo de C₁-C₄, polihidroxialquilo de C₂-C₄, alkoxy (C₁-C₄)alquilo de (C₁-C₄), alquilo de C₁-C₄ sustituido por un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-aminofenilo;

R₂ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroalquilo de C₁-C₄ o polihidroalquilo de C₂-C₄, alcoxi (C₁-C₄)alquilo de (C₁-C₄) o alquilo de C₁-C₄ sustituido por un grupo nitrogenado;

R₁ y R₂ pueden formar también, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 eslabones, eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilo, hidroxilo o ureido;

5 R₃ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, un radical alquilo de C₁-C₄, carboxi, monohidroalquilo de C₁-C₄ o hidroalcoxi de C₁-C₄, acetilaminoalcoxi de C₁-C₄, mesilaminoalcoxi de C₁-C₄ o carbamoilaminoalcoxi de C₁-C₄,

R₄ representa un átomo de hidrógeno, de halógeno o un radical alquilo de C₁-C₄.

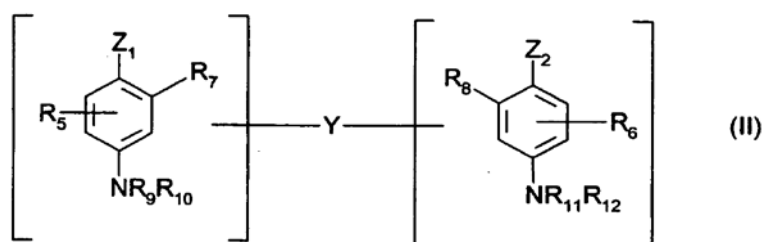
10 Entre los grupos nitrogenados de la (I) anterior, se pueden citar en particular los radicales amino, monoalquil (C₁-C₄)amino, dialquil (C₁-C₄)amino, trialquil (C₁-C₄)amino, monohidroalquil (C₁-C₄)amino, imidazolinio y amonio.

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

25 Entre las para-fenilendiaminas de fórmula (I) anterior, se prefieren muy particularmente la para-fenilendiamina, la para-toluilendiamina, la 2-isopropil-para-fenilendiamina, la 2-β-hidroxietil-para-fenilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxil-para-fenilendiamina, la 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, la 2,6-dietil-para-fenilendiamina, la 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, la N,N-bis-(β-hidroxietil)-para-fenilendiamina, la 2-cloro-para-fenilendiamina, 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 se llevan unos grupos amino y/o hidroxilo.

30 Entre las bases dobles utilizables como base de oxidación en la composición tintórea conforme a la invención, se pueden citar, en particular, los compuestos que responden a la fórmula (II) siguiente, y sus sales de adición con un ácido:



en la que:

35 - Z₁ y Z₂, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o NH₂ que puede ser sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄ o con un brazo de unión Y;

40 - el brazo de unión Y representa una cadena alquilo que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada que puede estar interrumpida o terminada con uno o varios grupos nitrogenados y/o por uno o varios heteroátomos, tales como unos átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, y eventualmente ser sustituida por uno o varios radicales hidroxilo o alcoxi de C₁-C₆;

- R₅ y R₆ representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical de C₁-C₄, monohidroalquilo de C₁-C₄, polihidroalquilo de C₂-C₄, aminoalquilo de C₁-C₄ o un brazo de unión Y;

- R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un brazo de unión Y o un radical alquilo de C₁-C₄;

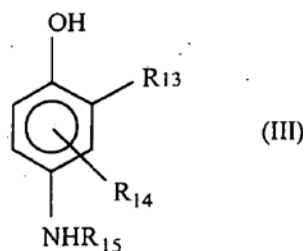
45 entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) comprenden sólo un brazo de unión Y por molécula.

Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (II) anterior, se pueden citar en particular los radicales amino, monoalquil (C₁-C₄)amino, dialquil (C₁-C₄)amino, trialquil (C₁-C₄)amino, monohidroalquil (C₁-C₄)amino, imidazolinio y amonio.

5 Entre las bases dobles de fórmula (II) anterior, se pueden citar, más particularmente, N,N'-bis-(β-hidroxi-etil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propanol, N,N'-bis-(β-hidroxi-etil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-etilendiamina, N,N'-bis-(4'-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-(β-hidroxi-etil)-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.

10 Entre estas bases dobles de fórmula (II), son particularmente preferidos el N,N'-bis-(β-hidroxi-etil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol y el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano, y 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:



en la que:

15 R₁₃ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como el flúor, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroalquilo de C₁-C₄, alcoxi (C₁-C₄)-alquilo de (C₁-C₄) o aminoalquilo de C₁-C₄, o hidroalquil (C₁-C₄)-aminoalquilo de C₁-C₄;

20 R₁₄ representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno tal como el flúor, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroalquilo de C₁-C₄, polihidroalquilo de C₂-C₄, aminoalquilo de C₁-C₄, cianoalquilo de C₁-C₄ o alcoxi (C₁-C₄)-alquilo de (C₁-C₄);

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

25 Entre los para-aminofenoles de fórmula (III) anterior, se pueden citar más particularmente el para-aminofenol, el 4-amino-3-metilfenol, el 4-amino-3-fluorofenol, el 4-amino-3-hidroxi-metilfenol, el 4-amino-2-metilfenol, el 4-amino-2-hidroxi-metilfenol, el 4-amino-2-metoxi-metilfenol, el 4-amino-2-aminometilfenol, el 4-amino-2-(β-hidroxi-etil-aminometil)fenol, y sus sales de adición con un ácido.

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

30 - (V) entre las bases heterocíclicas utilizables como base de oxidación en la composición tintórea conforme a la invención, se pueden citar más particularmente los derivados piridinicos, los derivados pirimidinicos, los derivados pirazolicos, y sus sales de adición con un ácido.

35 Entre los derivados piridinicos, se pueden citar más particularmente los compuestos descritos por ejemplo en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, como la 2,5-diaminopiridina, la 2-(4-metoxifenil)amino-3-aminopiridina, la 2,3-diamino-6-metoxi-piridina, la 2-(β-metoxietil)-amino-3-amino-6-metoxi-piridina, la 3,4-diamino-piridina, y sus sales de adición con un ácido.

40 Entre los derivados pirimidinicos, se pueden citar más particularmente los compuestos descritos por ejemplo en las patentes alemana DE 2 359 399 o japonesa JP 88-169 571 y JP 91-10659, o solicitudes 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-pirimidinicos, tales como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2 750 048 y entre las cuales se pueden citar la pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; la 2,5-dimetil-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; la pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; la 2,7-dimetil-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; el 3-amino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-ol; el 3-amino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; el 2-(3-aminopirazolo-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol; el 2-(7-amino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol; el 2-[(3-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol; el 2-[(7-amino-pirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol; la 5,6-dimetil-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; la 2,6-dimetil-pirazolo-[1,5-a]-pirimidina-3,7-diamina; la 2,5,N7,N7-tetrametil-pirazolo-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; la 3-amino-5-

metil-7-imidazolilpropilamino-pirazolo-[1,5-a]-pirimidina; y sus sales de adición y formas tautómeras, cuando existe un equilibrio tautomérico, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar más particularmente los compuestos descritos en las patentes DE 3 843 892, DE 4 133 957 y 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-metilpirazol, 3,4-diamino-pirazol, 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetil-pirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, 3,4,5-triaminopirazol, 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol, 3,5-diamino-4-(β -hidroxietil)amino-1-metilpirazol, y sus sales de adición con un ácido.

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.

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, las 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-(β -hidroxietiloxi)-benceno, 2-metil-5-amino-fenol, 5-N-(β -hidroxietil)amino-2-metil-fenol, 3-amino-fenol, 1,3-dihidroxi-benceno, 1,3-dihidroxi-2-metil-benceno, 4-cloro-1,3-dihidroxi-benceno, 2-amino-4-(β -hidroxietilamino)-1-metoxi-benceno, 1,3-diamino-benceno, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propano, sesamol, 1-amino-2-metoxi-4,5-metilendioxi-benceno, α -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.

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 hidroclouros, bromohidratos, sulfatos y tartratos, lactatos y acetatos.

La composición según la invención puede aún contener, además de los colorantes por 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.

La composición (A) y/o la composición (B) pueden contener además 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.

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.

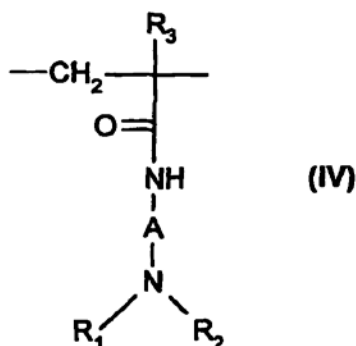
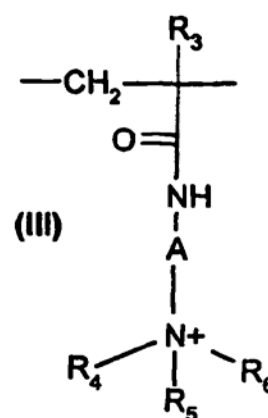
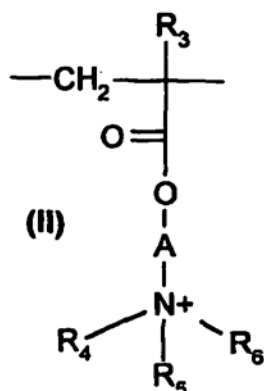
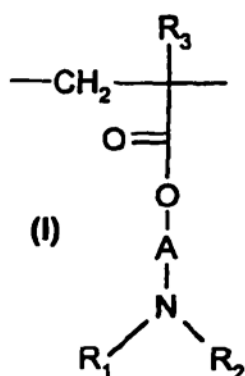
Los polímeros catiónicos preferidos se seleccionan entre los que contienen unidades que constan de grupos amino primario, secundario, terciario y/o cuaternario que pueden pertenecer a la cadena principal del polímero o bien ser portados por un sustituyente lateral directamente enlazado a esta.

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.

Estos son 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 una de las unidades de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) siguientes:



5 en las que:

R₃, idénticos o diferentes, designan un átomo de hidrógeno o un radical CH₃;

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;

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

10 R₁ y R₂, 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 cloro o bromo.

15 Los polímeros de la familia (1) pueden contener además una o más unidades que derivan de comonómeros que se pueden seleccionar de la familia de las acrilamidas, metacrilamidas, diacetonas acrilamidas, acrilamidas y metacrilamidas sustituidas en el nitrógeno con alquilos inferiores (C₁-C₄), ácidos acrílicos o metacrílicos o sus ésteres, unas vinillactamas tales como la vinilpirrolidona o la vinilcaprolactama, y ésteres vinílicos. Así, entre estos polímeros de la familia (1), se pueden citar:

20 - 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,

- los copolímeros de acrilamida y de cloruro de metacrililoioxietil-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 metacrililoioxietil-trimetilamonio vendido bajo la denominación RETEN por la compañía HERCULES,

25 - 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,

- 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,
- 5 - 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.

10 (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.

15 (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 los hidroxialquilcelulosas, hidroximetil-, hidroxietil- o hidroxipropil-celulosas injertadas en particular con una sal de metacriloletil-trimetilamonio, metacrilmidopropil-trimetilamonio, dimetil-dialilamonio.

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.

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

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.

25 (5) Los polímeros constituidos por unidades de piperazino y por radicales divalentes alqueno o hidroxialqueno de cadenas lineales o ramificadas, eventualmente 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.

30 (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, un bis-azetidino, 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-azetidino, 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.

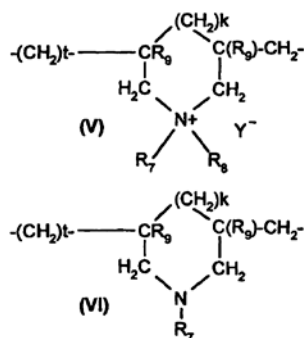
40 (7) Los derivados de poliaminoamidas resultantes de la condensación de polialcoilen-poliaminas con unos ácidos policarboxílicos seguida de una alcoilación por unos agentes bifuncionales. Se pueden citar por ejemplo los polímeros ácido adípico-dialcoilaminohidroxialcoildialoilentriamina, en los que 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.

45 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.

50 (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 adipico/epoxipropil/dietilentriamina.

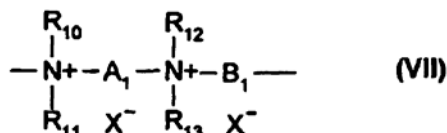
- 5 (9) Los ciclopolímeros de alquildialilamina o de dialquildialilamonio, tales como los homopolímeros o copolímeros que incluyen como constituyente principal de la cadena unas unidades que responden a las fórmulas (V) o (VI):



10 fórmulas en las que k y t son iguales a 0 ó 1, siendo la suma k + t igual a 1; R₉ designa un átomo de hidrógeno o un radical metilo; R₇ y R₈, 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 (C₁-C₄), o R₇ y R₈ pueden designar, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, unos grupos heterocíclicos, tales como piperidinilo o morfolinilo; R₇ y R₈, independientemente entre sí, designan preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; Y⁻ 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.

15 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 unas unidades recurrentes que responden a la fórmula:



fórmula (VII) en la que:

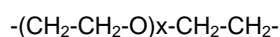
25 R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃, idénticos o diferentes, representan unos radicales alifáticos, alicíclicos o arilalifáticos que contienen de 1 a 6 átomos de carbono o unos radicales hidroxialquilalifáticos inferiores, o bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃, juntos o separadamente, constituyen con los átomos de nitrógeno a los que están unidos, unos heterociclos que contienen eventualmente un segundo heteroátomo diferente del nitrógeno, o bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃ representan un radical alquilo de C₁-C₆ lineal o ramificado sustituido con un grupo nitrilo, éster, acilo, amida o -CO-O-R₁₄-D o -CO-NH-R₁₄-D en los que R₁₄ es un alquileo y D un grupo amonio cuaternario;

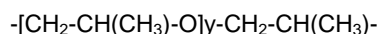
30 A₁ y B₁ representan unos grupos polimetilénicos que contienen de 2 a 6 átomos de carbono que pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, y que pueden contener, unidos o intercalados en la cadena principal, uno o más ciclos aromáticos, o uno o más átomos de oxígeno, de azufre o unos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

X⁻ designa un anión derivado de un ácido mineral u orgánico;

35 A₁, R₁₀ y R₁₂ 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 -(CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n- en el que n está comprendido entre 1 y 100 y preferentemente entre 1 y 50, y D designa:

a) un resto de 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:

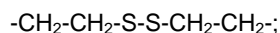




en las que x e y designan un número entero de 1 a 4, que representa un grado de polimerización definido y único, o un número cualquiera de 1 a 4 que representa un grado de polimerización medio;

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

5 c) un resto de diamina bis-primaria de fórmula: $-\text{NH-Y-NH-}$, en la que Y designa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, o bien el radical bivalente



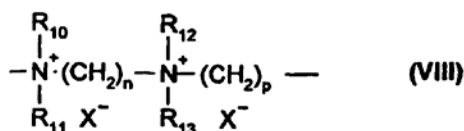
d) un grupo ureileno de fórmula: $-\text{NH-CO-NH-}$.

Preferiblemente, X⁻ es un anión tal como el cloruro o el bromuro.

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

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.

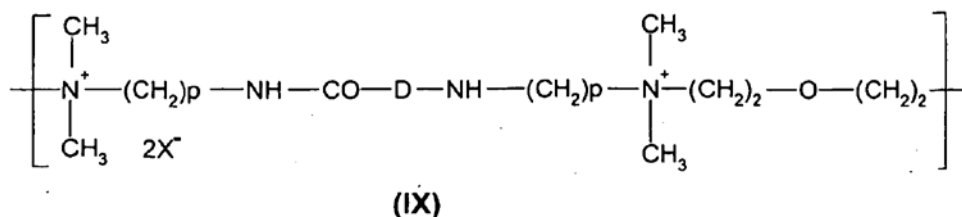
15 Se pueden utilizar más particularmente los polímeros constituidos por unidades recurrentes que responden a la fórmula (VIII) siguiente:



en la que R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃, 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⁻ es un anión derivado de un ácido mineral u orgánico.

20

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



en la que:

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

25 D puede ser nulo o puede representar un grupo $-(\text{CH}_2)_r\text{-CO-}$ 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 unas unidades 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.

30 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

a) D representa un grupo $-(\text{CH}_2)_4\text{-CO-}$, X designa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del carbono 13 (RMN ¹³C) de aproximadamente 5600; un polímero de este tipo está proporcionado por la compañía

35

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 ^{13}C) de aproximadamente 8100; un polímero de este tipo está proporcionado por la compañía MIRANOL bajo el nombre de MIRAPOL-AZ1,

5 c) D designa el valor cero, X designa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del carbono 13 (RMN ^{13}C) de aproximadamente 25.500; se vende un polímero de este tipo por la compañía MIRANOL bajo el nombre de MIRAPOL-A15,

10 d) un "Copolímero de Bloque" formado por unidades que corresponden a los polímeros descritos en la líneas a) y c), propuesto por la compañía MIRANOL bajo los nombres MIRAPOL-9 (masa molecular RMN ^{13}C , aproximadamente 7800), MIRAPOL-175, (masa molecular RMN ^{13}C , aproximadamente 8000) MIRAPOL-95, (masa molecular RMN ^{13}C , aproximadamente 12.500).

Aún más particularmente, se prefiere según la invención el polímero con unidades 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 ^{13}C) de aproximadamente 25.500.

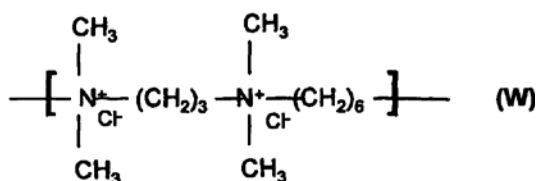
15 (12) Los polímeros cuaternarios de vinilpirrolidona y de vinilimidazol tales como, por ejemplo, los productos comercializados bajo las denominaciones Luviquat FC 905, FC 550 y FC 370 por la compañía B.A.S.F.

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

20 (14) Los polímeros reticulados de sales de metacrililoiloxialquil (C_1-C_4)-trialquil (C_1-C_4)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, siendo 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[®] 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[®] SC 95" y "SALCARE[®] SC 96" por la compañía ALLIED COLLOIDS.

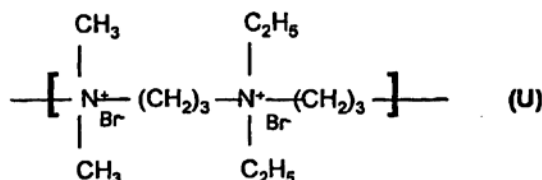
30 Otros polímeros catiónicos que se pueden utilizar en el ámbito de la invención son polialquileniminas, en particular polietileniminas, polímeros que contienen unidades de vinilpiridina o vinilpiridinio, condensados de poliaminas y de epíclorhidrina, poliureileno cuaternarios y los derivados de la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

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 unidades recurrentes de fórmulas (W) y (U) siguientes:



35

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



40

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

Los polímeros sustantivos anfóteros que se pueden utilizar conforme a la presente invención se pueden seleccionar entre los polímeros que comprenden unas unidades K y M repartidas estadísticamente en la cadena polimérica, en la que K designa una unidad que deriva de un monómero que incluye al menos un átomo de nitrógeno básico y M designa una unidad 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 sulfobetaínas;

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 unidad etilen- α,β -dicarboxílica, donde uno de los grupos carboxílicos se hizo reaccionar con una poliamina que incluye uno o más grupos amina primaria o secundaria.

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, metacrílico, maleico, alfa-cloracrílico, y de un compuesto vinílico sustituido, que contiene al menos un átomo básico tal como, más particularmente, dialquilaminoalquilmetacrilato y acrilato, las 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.

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 unas unidades que derivan:

(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.

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.

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.

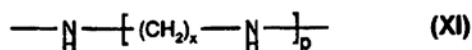
Se utilizan particularmente los copolímeros cuya denominación CTFA (4ª edición, 1991) es Copolímero de octilacrilamida/acrilatos/butilaminoetilmecrilato, tales como los productos vendidos bajo la denominación AMPHOMER o LOVOCRYL 47 por la compañía NATIONAL STARCH.

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



en la que R_{19} 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:

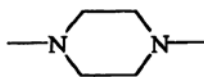
a) en las proporciones de 60 a 100% en moles, el radical



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

derivando este radical de la dietilentriamina, trietilentetraamina o dipropilentiamina;

5 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;

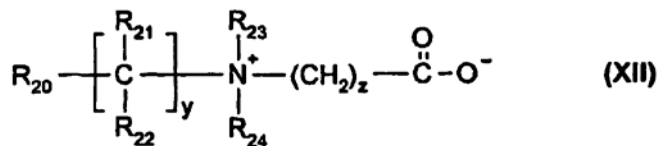


10 c) en las proporciones de 0 a 20% en moles, el radical $\text{---NH---(CH}_2\text{)}_6\text{---NH---}$ que deriva de la hexametildiamina, estando estas poliaminoaminas reticuladas por la adición de un agente reticulante bifuncional seleccionado entre epihalohidrinás, diepóxidos, dianhídridos, los 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, cloracético o de una alcanosultona, o de sus sales.

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.

15 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 unas unidades zwitteriónicas de fórmula:

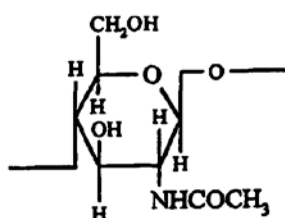


20 en la que R_{20} designa un grupo insaturado polimerizable tal como un grupo acrilato, metacrilato, acrilamida o metacrilamida, y z representan un número entro de 1 a 3, R_{21} y R_{22} representan un átomo de hidrógeno, metilo, etilo o propilo, R_{23} y R_{24} representan un átomo de hidrógeno o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

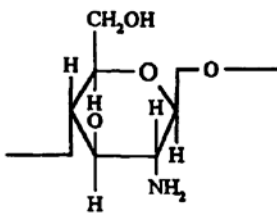
25 Los polímeros que comprenden tales unidades pueden asimismo comprender unas unidades derivadas de monómeros no zwitteriónicos, tales como el acrilato o el metacrilato de dimetil o dietilaminoetilo o unos alquilacrilatos o metacrilatos, unas acrilamidas o metacrilamidas o el acetato de vinilo.

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.

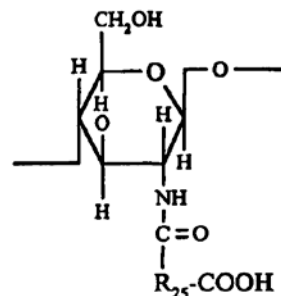
30 (5) los polímeros derivados del quitosano descritos particularmente en las patentes francesas nº 2137684 o US-3879376, que incluyen unas unidades monoméricas que responden a las fórmulas (XIII), (XIV), (XV) siguientes, reunidas en su cadena:



(XIII)

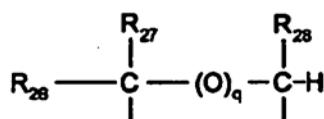


(XIV)



(XV)

estando la unidad (XIII) presente en unas proporciones comprendidas entre 0 y 30%, la unidad (XIV) en unas proporciones comprendidas entre 5 y 50% y la unidad (XV) en unas proporciones comprendidas entre 30 y 90%, entendiéndose que en esta unidad (XV), R_{25} representa un radical de fórmula:



en la que q designa cero ó 1;

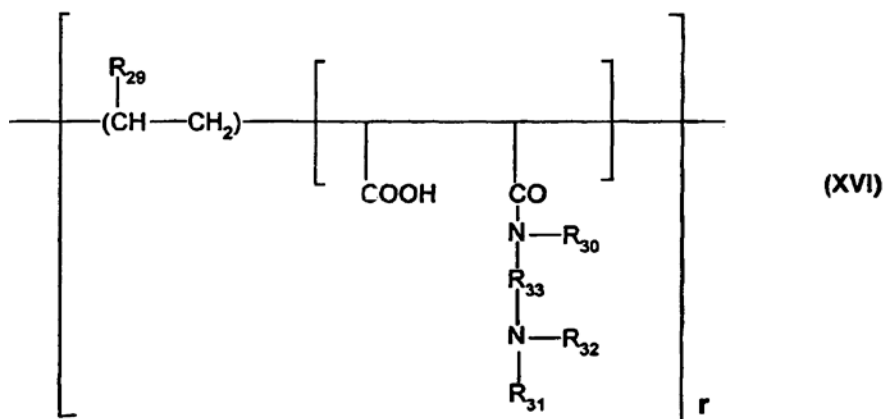
si q=0, R₂₆, R₂₇ y R₂₈, idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un resto de metilo, hidroxilo, acetoxi o amino, un resto de monoalcoilamina o un resto de dialcoilamina eventualmente interrumpidos por uno o más átomos de nitrógeno y/o eventualmente sustituidos con uno o más grupos amina, hidroxilo, carboxilo, alcoilto, sulfónico, un resto de alcoilto cuyo grupo alcoilto lleva un resto de amino, siendo uno al menos de los radicales R₂₆, R₂₇ y R₂₈ en este caso un átomo de hidrógeno;

o si q=1, R₂₆, R₂₇ y R₂₈ 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 unidades (XIII), de 40 a 50% en peso de unidades (XIV) y de 40 a 50% en peso de unidades (XV) en las que R₂₅ designa el radical -CH₂-CH₂-;

(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:



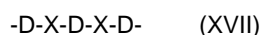
en la que R₂₉ representa un átomo de hidrógeno, un radical CH₃O, CH₃CH₂O, fenilo, R₃₀ designa hidrógeno o un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo, R₃₁ designa hidrógeno o un radical alquilo inferior, tal como metilo, etilo, R₃₂ designa un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo o un radical que responde a la fórmula -R₃₃-N(R₃₁)₂, representando R₃₃ un grupo -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, teniendo R₃₁ los significados mencionados antes,

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

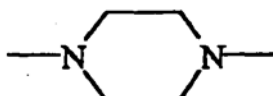
r es tal que el peso molecular está comprendido entre 500 y 6.000.000, y preferiblemente entre 1000 y 1.000.000.

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

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



en la que D designa un radical



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 por grupos hidroxilo y que pueden 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:



en la que D designa un radical



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 con 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 eventualmente 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.

(9) Los copolímeros alquil (C_1-C_5)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 el vinilcaprolactama.

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

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, en los tensioactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos, zwitteriónicos y catiónicos. Sin embargo, los tensioactivos aniónicos serán diferentes de los alquilsulfatos de $C_{14}-C_{30}$ utilizados en la asociación descrita anteriormente.

El o los tensioactivos se seleccionan preferiblemente entre los tensioactivos no iónicos.

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

(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, alquilétersulfatos, alquilamidoétersulfatos, alquilarilpoliétersulfatos, monoglicérido sulfatos; alquilsulfonatos, alquifosfatos, alquilamidasulfonatos, alquilarilsulfonatos, α -olefina-sulfonatos, parafina-sulfonatos; alquil (C_6-C_{24})sulfosuccinatos, alquil (C_6-C_{24})étersulfosuccinatos, alquil (C_6-C_{24})amidassulfosuccinatos; alquil (C_6-C_{24})sulfoacetatos; acil (C_6-C_{24})sarcosinatos y acil (C_6-C_{24})glutamatos. Se pueden igualmente utilizar los ésteres de alquil (C_6-C_{24})poliglicósidos carboxílicos tales como los alquilglucósido citratos, los alquilpoliglicósido tartrato y los alquilpoliglicósido sulfosuccinatos, los alquilsulfosuccinamatos; los acilisetionatos y los N-aciltauratos, el radical alquilo o acilo de cualquiera de estos 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_6-C_{24})éter-carboxílicos polioxilalquilenados, los ácidos alquil (C_6-C_{24})aril-éter carboxílicos polioxilalquilenados, los ácidos alquil (C_6-C_{24})amido-éter carboxílicos polioxilalquilenados, y sus sales, en particular los que tienen de 2 a 50 grupos óxido de alquileo en particular de etileno, y sus mezclas.

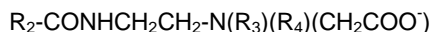
(ii) Tensioactivo(s) no iónico(s):

Los agentes tensioactivos no iónicos son también unos compuestos bien conocidos en sí (véase particularmente en este contexto "Handbook of Surfactants" por M.R. PORTER, ediciones Blackie & Son (Glasgow y Londres), 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 alfa-dioles, 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 ácido graso 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 (C₁₀-C₁₄)aminas o los óxidos de N-acilaminopropil morfolina. 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):

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 las que el radical alifático es una cadena lineal o ramificada que incluye de 8 a 18 átomos de carbono y que contienen al menos un grupo aniónico hidrosolubilizante (por ejemplo carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato); se pueden citar igualmente las alquil (C₈-C₂₀)betaínas, las sulfobetainas, las alquil (C₈-C₂₀)amidoalquil (C₁-C₆)betaínas o las alquil (C₈-C₂₀)amidoalquil(C₁-C₆)sulfobetainas.

Entre los derivados de aminas, se pueden citar los productos vendidos bajo la denominación MIRANOL, tales como 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:



en la que: R₂ designa un radical alquilo lineal o ramificado de C₅-C₂₀ que proviene por ejemplo de un ácido R₂-COOH presente en el aceite de copra hidrolizado, un radical heptilo, nonilo o undecilo, R₃ designa un grupo beta-hidroxi etilo y R₄ un grupo carboximetilo; y



en la que:

B representa -CH₂CH₂OX', C representa -(CH₂)_z-Y', con z = 1 ó 2, X' designa el grupo -CH₂CH₂-COOH o un átomo de hidrógeno

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

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

Estos compuestos están clasificados en el diccionario CFTA, 5ª edición, 1993, bajo las denominaciones Cocoanfodiacetato de disodio, Lauro-anfodiacetato de disodio, Caprilanfodiacetato de disodio, Capriolfanfodiacetato de disodio, Cocoanfodipropionato de disodio, Lauro-anfodipropionato de disodio, Caprilanfodipropionato de disodio, Carpilolfanfodipropionato de disodio, Ácido Lauroanfodipropiónico, Ácido Cocoanfodipropiónico.

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:

Entre los tensioactivos catiónicos se pueden citar en particular (lista no limitativa): las sales de aminas grasas primarias, secundarias o terciarias, eventualmente 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.

Las composiciones según la invención pueden asimismo contener otros agentes de ajuste de la reología no asociativos, tales como espesantes celulósicos (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.), la goma 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.

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, de los cuales, más particularmente, unos alcoholes tales como el alcohol etílico, isopropílico, bencílico y feniletílico, o unos polioles o éteres de polioles tales como, por ejemplo, los éteres monometílico, monoetilico 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.

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, tal como EDTA y el ácido etidrónico, 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, las vitaminas o provitaminas como el pantenol.

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.

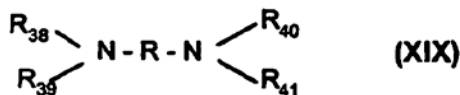
Por supuesto, el experto en la técnica tratará de seleccionar el o los eventuales compuestos complementarios mencionados anteriormente, de tal manera que las propiedades ventajosas relacionadas intrínsecamente con la composición tintórea según la invención no sean, o no sean sustancialmente, alteradas por la o las adjunciones consideradas.

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 al 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.

Se pueden asimismo utilizar a título de agente oxidante una o más enzimas de oxidorreducción tales como las lacasas, peroxidases y oxidorreductasas de 2 electrones (tales como la uricasa), según sea el caso, en presencia de su donante o cofactor respectivo.

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 de 4 y 11. Preferentemente, está comprendido entre 6 y 10, y se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes bien conocidos en el estado de la técnica de teñido de fibras queratínicas.

Entre los agentes alcalinizantes, se pueden citar, a título de ejemplo, amoniaco, 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 fórmula (XIX) siguiente:



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

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 según la invención 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, eventualmente, lavarlas con champú, después aclararlas de nuevo y secarlas.

- 5 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 eventualmente lavarlas con champú, aclararlas nuevamente y secarlas.

REIVINDICACIONES

1. Composición para el teñido por oxidación de fibras queratínicas, en particular de fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, caracterizada por que comprende, en un medio apropiado para el teñido,

a) al menos un colorante por oxidación,

5 b) al menos un alcohol graso,

c) al menos un polímero asociativo no iónico, seleccionado 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;

10 (3) los poliuretanos poliéteres que comprenden, en su cadena, a la vez secuencias hidrófilas de naturaleza polioxietilenada y secuencias hidrófobas que son enlaces alifáticos solos y/o enlaces cicloalifáticos y/o aromáticos;

(4) los copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena grasa;

(5) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilo de C₁-C₆ y de monómeros anfífilos que comprenden al menos una cadena grasa; y

15 (6) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que comprenden al menos una cadena grasa;

y

d) al menos un alquilsulfato de C₁₄-C₃₀.

20 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el alquilsulfato de C₁₄-C₃₀ se selecciona entre el cetosteáril sulfato de sodio y el miristil sulfato de sodio.

3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que el alquilsulfato de C₁₄-C₃₀ está presente en la composición en proporciones en peso comprendidas entre 0,1 y 10%, y preferiblemente entre 0,5 y 5% del peso total de la composición.

25 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que los poliéteres poliuretanos comprenden al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas, que tienen de 8 a 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, siendo las cadenas hidrocarbonadas unas cadenas colgantes o unas cadenas de final de secuencia hidrófila.

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que los poliéteres poliuretanos son multisequenciados, preferiblemente en forma de tribloque.

30 6. Composición según 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 aún más preferiblemente entre 0,1 y 5% del peso total de la composición.

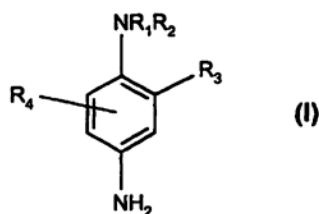
35 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la relación en peso de alquilsulfato de C₁₄-C₃₀ sobre el polímero asociativo está comprendida entre 0,1 y 10, más preferiblemente entre 0,5 y 5.

8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el colorante por 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.

40 10. Composición según la reivindicación 8 ó 9, caracterizada por que las bases de oxidación se seleccionan entre las orto- y para-fenilendaminas, 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 fórmula (I) siguientes:



en la que:

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

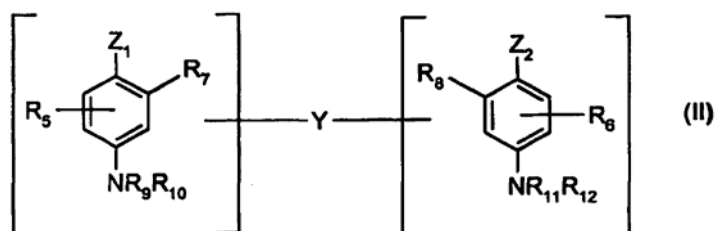
- R₂ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroxi alquilo de C₁-C₄, o polihidroxi alquilo de C₂-C₄, alcoxi (C₁-C₄)-alquilo de (C₁-C₄) o alquilo de C₁-C₄ sustituido con un grupo nitrogenado;

- R₁ y R₂ pueden formar, igualmente, con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 eslabones eventualmente sustituido con uno o más grupos alquilo, hidroxilo o ureido;

- R₃ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, sulfo, carboxi, monohidroxi alquilo de C₁-C₄ o hidroxi alcoxi de C₁-C₄, acetilaminoalcoxi de C₁-C₄, mesilaminoalcoxi de C₁-C₄ o carbamoilaminoalcoxi de C₁-C₄,

- R₄ representa un átomo de hidrógeno, de halógeno o un radical alquilo de C₁-C₄.

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



en la que:

- Z₁ y Z₂, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o -NH₂ que puede ser sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄ o con un brazo de enlace Y;

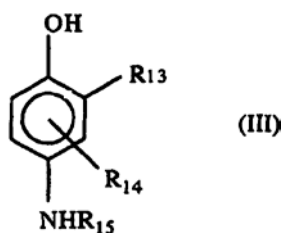
- el brazo de enlace Y representa una cadena de alqueno que tiene de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada que puede estar interrumpida o terminada por uno o más grupos nitrogenados y/o por uno o más heteroátomos, y eventualmente sustituida con uno o más radicales hidroxilo o alcoxi de C₁-C₆;

- R₅ y R₆ representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroxi alquilo de C₁-C₄, polihidroxi alquilo de C₂-C₄, aminoalquilo de C₁-C₄ o un brazo de enlace Y;

- R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un brazo de enlace Y o un radical alquilo de C₁-C₄;

entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) no tienen 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 estructura (III) siguiente:



en la que:

R₁₃ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como el flúor, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroalquilo de C₁-C₄, alcoxi (C₁-C₄)-alquilo de (C₁-C₄) o aminoalquilo de C₁-C₄, o hidroalquil (C₁-C₄) aminoalquilo de C₁-C₄.

5 R₁₄ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como el flúor, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroalquilo de C₁-C₄, polihidroalquilo de C₂-C₄, aminoalquilo de C₁-C₄, cianoalquilo de C₁-C₄ o alcoxi (C₁-C₄)-alquilo de (C₁-C₄).

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

10 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 metaaminofenoles, 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 cualquiera de las reivindicaciones 8 a 17, caracterizada por que las sales de adición con un ácido de los colorantes por oxidación se seleccionan entre los hidrocloruros, hibrobromuros, sulfatos, tartratos, lactatos y acetatos.

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

20. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el alcohol graso está oxialquileno o glicerolado.

25 21. Composición según la reivindicación 20, caracterizada por que el o los alcoholes grasos oxialquilenos son lineales o ramificados, saturados o insaturados y comprenden de 10 a 20 átomos de carbono y de 2 a 40 grupos óxido de etileno.

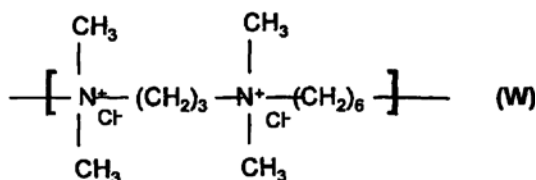
30 22. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizada por que el o los alcoholes grasos glicerolados son lineales o ramificados, saturados o insaturados, y comprenden de 8 a 40 átomos de carbono y de 1 a 30 grupos glicerol.

23. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el o los alcoholes grasos representan de 0,05 a 30%, y preferiblemente de 0,5 a 20% en peso del peso total de la composición.

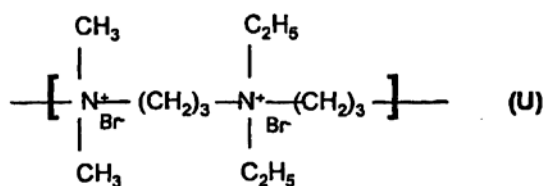
24. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición contiene además al menos un polímero sustantivo anfótero o catiónico.

35 25. Composición según la reivindicación 24, caracterizada por que el polímero sustantivo es el homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio.

26. Composición según la reivindicación 24, caracterizada por que el polímero sustantivo es un polímero con unidades recurrentes de fórmula (W) siguiente:



40 27. Composición según la reivindicación 24, caracterizada por que el polímero sustantivo es un polímero con unidades recurrentes de fórmula (U) siguiente:



28. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 27, 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 29. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende al menos un tensioactivo seleccionado entre los tensioactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos, zwitteriónicos y catiónicos.
30. Composición según la reivindicación 29, caracterizada por que el tensioactivo es no iónico.
31. Composición según la reivindicación 29 ó 30, 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 32. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende al menos un espesante complementario.
33. Composición según la reivindicación 32, caracterizada por que el espesante complementario es un espesante celulósico, un derivado de goma guar, una goma de origen microbiano, un espesante sintético.
- 15 34. Composición según la reivindicación 32 ó 33, caracterizada por que el o los espesantes complementarios representan de 0,01 a 10% en peso del peso total de la composición.
35. Composición según 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 36. Composición lista para usar según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende además un agente oxidante.
37. Composición según la reivindicación 36, 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, eventualmente, su donante o cofactor respectivo.
38. Composición según la reivindicación 36, caracterizada por que el agente oxidante es el peróxido de hidrógeno.
- 25 39. Composición según la reivindicación 38, caracterizada por que el agente oxidante es una disolución de agua oxigenada cuyo título varía de 1 a 40 volúmenes.
40. Composición según la reivindicación 39, caracterizada por que posee un pH comprendido entre 4 y 11.