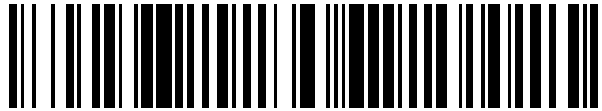


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 628**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/87** (2006.01)  
**A61K 8/41** (2006.01)  
**A61Q 5/10** (2006.01)  
**A61K 8/81** (2006.01)  
**A61K 8/73** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2003 E 10183819 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2014 EP 2275082**

54 Título: **Composición para el teñido por oxidación de fibras queratínicas que comprende un polímero asociativo no iónico, un compuesto celulósico específico y un polímero catiónico particular**

30 Prioridad:

**06.12.2002 FR 0215469**

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

**20.05.2014**

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)  
14, rue Royale  
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**SIMONET, FRÉDÉRIC;  
NICOLAS-MORGANTINI, LUC;  
COTTARD, FRANCOIS y  
RONDEAU, CHRISTINE**

74 Agente/Representante:

**BERCIAL ARIAS, Cristina**

**ES 2 461 628 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición para el teñido por oxidación de fibras queratínicas que comprende un polímero asociativo no iónico, un compuesto celulósico específico y un polímero catiónico particular

5

La presente invención se refiere a una composición de teñido por oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas y más particularmente del cabello, que comprende al menos un colorante de oxidación, al menos un polímero asociativo, al menos un compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> y al menos un polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la

10

cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>.  
Se conoce el teñido de las fibras queratínicas, y en particular del cabello humano, con composiciones de teñido que contienen precursores de colorantes de oxidación, generalmente denominados «bases de oxidación», en particular orto o parafenilendiaminas, orto o paraaminofenoles y bases heterocíclicas.

15

Los precursores de colorantes de oxidación son compuestos inicialmente poco o nada coloreados que desarrollan su poder tintóreo en el seno del cabello en presencia de agentes oxidantes, conduciendo a la formación de compuestos coloreados. La formación de estos compuestos coloreados es el resultado o 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

20

compuestos modificadores de la coloración, o «acopladores», que están generalmente presentes en las composiciones tintóreas utilizadas en el teñido por oxidación y están representados más particularmente por metafenilendiaminas, metaaminofenoles y metadifenoles, y algunos compuestos heterocíclicos.

25

La variedad de las moléculas utilizadas, que están constituidas por una parte por las «bases de oxidación» y, por otra parte por los «acopladores», permite la obtención de una paleta de muy rica en colorido.

30

Las composiciones de teñido por oxidación comprenden además, en términos generales, polímeros catiónicos para mejorar las propiedades cosméticas.

35

Sin embargo, la solicitante ha constatado que las composiciones tintóreas que comprenden estos polímeros catiónicos eran poco estables, presentaban propiedades cosméticas poco satisfactorias y poco resistentes al champú.

40

Ahora bien, después de importantes investigaciones llevadas a cabo sobre esta cuestión, la solicitante acaba de descubrir que las composiciones de teñido por oxidación que comprenden un colorante de oxidación, un polímero asociativo no iónico, un compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>C<sub>30</sub> y un polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>.C<sub>30</sub> presentan una buena estabilidad fisicoquímica, así como buenas propiedades cosméticas, en particular la suavidad, el alisado, la flexibilidad, la ligereza.

45

Igualmente, ha constatado que dichas composiciones conferían propiedades cosméticas resistentes al champú. Ha observado así una muy buena resistencia del color al champú.

50

Igualmente, ha constatado que dichas composiciones permitían obtener una selectividad baja, es decir, unas diferencias de coloración bajas a lo largo de una misma fibra queratínica, que puede ser diferentemente sensibilizada (es decir, dañada) entre su punta y su raíz.

55

Finalmente, ha constatado que dichas composiciones presentaban una agresividad menor frente al medioambiente, debido al uso de celulosa no iónica.

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

55

- a) al menos un colorante de oxidación,
- b) al menos un polímero asociativo no iónico,
- c) al menos un compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, y
- d) al menos un polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>.

Otro objeto de la invención se refiere a una composición lista para el uso para el teñido de las fibras queratínicas que comprende al menos un colorante de oxidación, al menos un polímero asociativo no iónico, al menos un compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, al menos un polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> y un agente oxidante.

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

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

Por compuesto celulósico se entiende, de acuerdo con la invención, cualquier compuesto polisacárido que posee en su estructura encadenamientos de restos de glucosa unidos mediante enlaces β-1,4.

Los compuestos celulósicos no iónicos que no contienen la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> de la invención se seleccionan exclusivamente entre las celulosas no sustituidas incluidas en una forma microcristalina y los éteres de celulosa.

Entre los éteres de celulosa no iónicos que no contienen la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, se pueden citar las alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)celulosas, tales como las metilcelulosas y las etilcelulosas; las hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)celulosas, tales como las hidroximetilcelulosas; las hidroxietilcelulosas y las hidroxipropilcelulosas; las celulosas mixtas hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)celulosas, tales como las hidroxipropilmetilcelulosas, las hidroxietilmetilcelulosas, las hidroxietilcelulosas y las hidroxibutilmetilcelulosas.

El compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> está presente en la composición en proporciones en peso preferentemente comprendidas entre el 0,1 % y el 10 %, y aún preferentemente entre el 1 % y el 5 % del peso total de la composición.

La densidad de carga del polímero catiónico se puede determinar mediante el método KJELDAHL.

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 catiónicos de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contienen la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> se pueden seleccionar entre todos los ya conocidos en sí como mejoradores de 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.

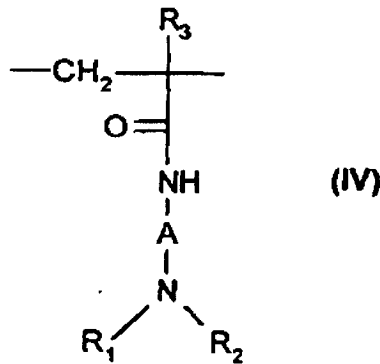
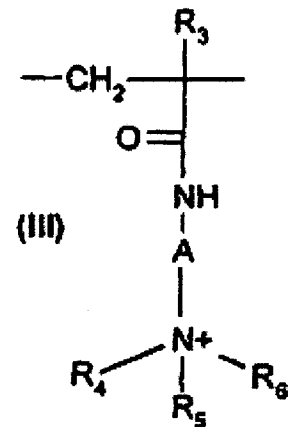
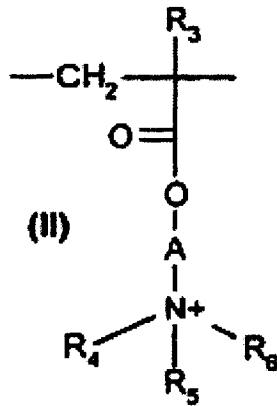
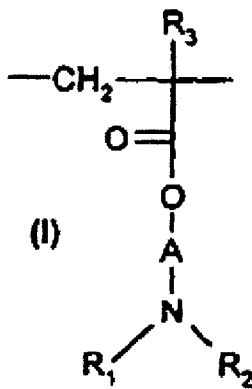
Los polímeros catiónicos de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contienen la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> preferentes se eligen entre los que contienen unidades que contienen grupos amina primaria, secundaria, terciaria y/o cuaternaria que pueden o bien formar parte de la cadena principal polimérica, o bien ser llevados por un sustituyente lateral directamente unido a esta.

Los polímeros catiónicos de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contienen la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> utilizados generalmente tienen una masa molecular media en número comprendida entre 500 y 5.10<sup>6</sup> aproximadamente, y preferentemente comprendida entre 10<sup>3</sup> y 3.10<sup>6</sup> aproximadamente.

Entre los polímeros catiónicos de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contienen la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, se pueden citar más particularmente los polímeros de tipo poliamina, poliaminoamida y poliamonio cuaternario.

Son productos conocidos. Tales polímeros están especialmente descritos en las patentes francesas n.º 2 505 348 o 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 contienen al menos una de las unidades de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) siguientes:



en las que:

5

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

A, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo, lineal o ramificado, de entre 1 y 6 átomos de carbono, preferentemente 2 o 3 átomos de carbono, o un grupo hidroxialquilo entre 1 y 4 átomos de carbono;

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

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

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

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, diacetona acrilamidas, acrilamidas y metacrilamidas sustituidas en el nitrógeno por alquilos inferiores (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ácidos acrílicos o metacrílicos o sus ésteres, vinillactamas tales como vinilpirrolidona o 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 20 halogenuro de dimetilo, tal como el comercializado con la denominación HERCOFLOC por la compañía HERCULES,

25 - los copolímeros de acrilamida y de cloruro de metacrililoioxetiltrimetilamonio descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente EP-A-080976 y comercializados con la denominación BINA QUAT P 100 por la compañía CIBA GEIGY,

- el copolímero de acrilamida y de metosulfato de metacrililoioxetiltrimetilamonio comercializado con la denominación

RETEN por la compañía HERCULES,

5 - los copolímeros vinilpirrolidona/acrilato o metacrilato de dialquilaminoalquilo cuaternizados o no, tales como los productos comercializados con 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,

10 - los terpolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo/vinilcaprolactama/vinilpirrolidona, tales como el producto comercializado con la denominación GAFFIX VC 713 por la compañía ISP,

- los copolímeros de vinilpirrolidona/metacrilamidopropildimetilamina comercializados particularmente con la denominación STYLEZE CC 10 por ISP,

15 - y los copolímeros de vinilpirrolidona/metacrilamida de dimetilaminopropilo cuaternizados, tales como el producto comercializado con la denominación «GAFQUAT HS 100» por la compañía ISP.

(2) Los polímeros constituidos por unidades de piperazino y por radicales divalentes alquileo o hidroxialquileo de cadenas lineales o ramificadas, opcionalmente interrumpidas por átomos de oxígeno, de azufre, de nitrógeno o por ciclos aromáticos o heterocíclicos, así como los productos de oxidación y/o de cuaternización de estos polímeros.  
20 Tales polímeros están especialmente descritos en las patentes francesas 2.162.025 y 2.208.361.

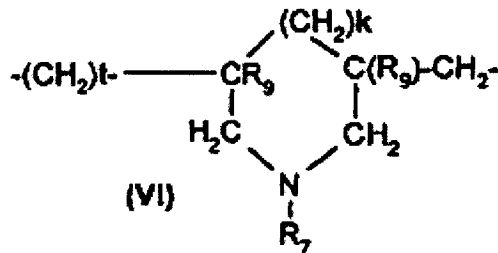
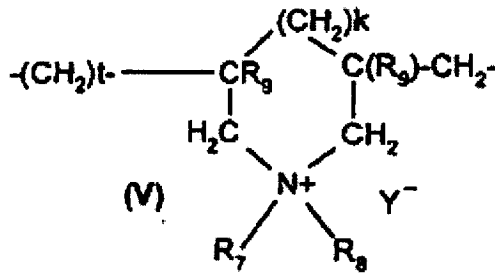
(3) Las poliaminoamidas solubles en agua preparadas, en particular, mediante policondensación de un compuesto ácido con una poliamina; estas poliaminoamidas pueden ser reticuladas por una epihalohidrina, un diepóxido, un dianhídrido, un dianhídrido no saturado, un derivado bis-insaturado, una bis-halohidrina, un bis-azetidinio, una bishaloacildiamina, un bis-halogenuro de alquilo o también por un oligómero resultante de la reacción de un compuesto bifuncional reactivo frente a una bis-halohidrina, a un bis-azetidinio, a una bis-haloacildiamina, a un bis-halogenuro de alquilo, a una epihalohidrina, a un diepóxido o a un derivado bis-insaturado; siendo utilizado el agente reticulante en 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.  
30 Tales polímeros están particularmente descritos en las patentes francesas 2.252.840 y 2.368.508.

(4) Los derivados de poliaminoamidas resultantes de la condensación de polialcoilpoliaminas con ácidos policarboxílicos seguida de una alcoilación por agentes bifuncionales. Se pueden citar por ejemplo los polímeros ácido adípico-dialcoilaminohidroxicoloidalolientriamina, en los que el radical alcoilato comprende entre 1 y 4 átomos de carbono y designa preferentemente metilo, etilo, propilo. Tales polímeros están particularmente descritos en la patente francesa 1.583.363. Entre estos derivados, se pueden citar más particularmente los polímeros ácido adípico/dimetilaminohidroxiopropil/dietilentriamina comercializados con la denominación «Cartaretine F, F4 o F8» por la compañía Sandoz.

40 (5) Los polímeros obtenidos por reacción de una polialquilenpoliamina que contienen 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 entre 3 y 6 átomos de carbono. Estando comprendida la relación molar entre la polialquilenpoliamina y el ácido dicarboxílico entre 0,8:1 et 1,4:1; haciéndose reaccionar la poliaminoamida resultante con 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 estadounidenses 3.227.615 y 2.961.347.

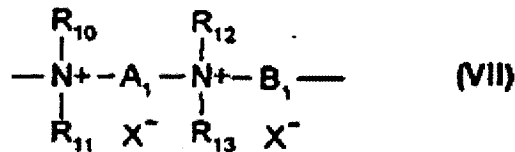
45 Los polímeros de este tipo están comercializados, en particular, con la denominación «Hercosett 57» por la compañía Hercules Inc. o bien con la denominación de «PD 170» o «Delsette 101» por la compañía Hercules en el caso del copolímero de ácido adípico/epoxipropil/dietilentriamina.

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



fórmulas en las que k y t son iguales a 0 o 1, siendo la suma k + t igual a 1; R<sub>9</sub> designa un átomo de hidrógeno o un radical metilo; R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub>, independientemente entre sí, designan un grupo alquilo que tiene entre 1 y 6 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo en el que el grupo alquilo tiene preferentemente entre 1 y 5 átomos de carbono, un grupo amidoalquilo inferior (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), o R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> pueden designar, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, grupos heterocíclicos, tales como piperidinilo o morfolinilo; R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub>, independientemente entre sí, designan preferentemente un grupo alquilo que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono; Y<sup>-</sup> es un anión tal como bromuro, cloruro, acetato, borato, citrato, tartrato, bisulfato, bisulfito, sulfato, fosfato. Estos polímeros están particularmente descritos en la patente francesa 2.080.759 y en su certificado de adición 2.190.406. Entre los polímeros antes definidos, se pueden citar más particularmente el homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio comercializado con 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 con la denominación «MERQUAT 550».

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



20 fórmula (VII) en la que:

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, idénticos o diferentes, representan radicales alifáticos, alicíclicos o arilalifáticos que contienen entre 1 y 6 átomos de carbono o radicales hidroxialquilalifáticos inferiores, o bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, juntos o separadamente, constituyen con los átomos de nitrógeno a los que están unidos heterociclos que contienen opcionalmente un segundo heteroátomo diferente de nitrógeno o bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado sustituido con un grupo nitrilo, éster, acilo, amida o -CO-OR<sub>14</sub>-D o -CO-NHR<sub>14</sub>-D en donde R<sub>14</sub> es un alquileo y D un grupo amonio cuaternario;

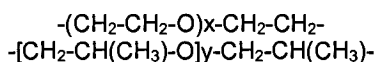
A<sub>1</sub> y B<sub>1</sub> representan grupos polimetilénicos que contienen entre 2 y 6 átomos de carbono que pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, y que pueden contener, unidos o intercalados en la cadena principal, uno o varios ciclos aromáticos, o uno o varios átomos de oxígeno, de azufre o grupos sulfóxido, sulfona, disulfuro, amino,

alquilamino, hidroxilo, amonio cuaternario, ureido, amida o éster, y X<sup>-</sup> designa un anión derivado de un ácido mineral u orgánico;

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

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

10



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

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

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

20



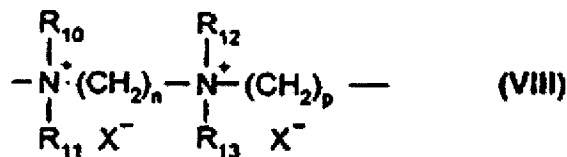
d) un grupo ureileno de fórmula: -NH-CO-NH-.

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

Estos polímeros tienen una masa molecular media en número generalmente comprendida entre 1000 y 100000.

25 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 de EE. UU. 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 y 4.027.020.

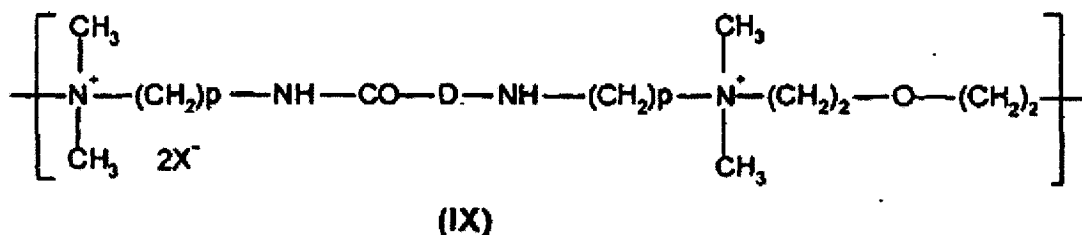
30 Se pueden utilizar más particularmente los polímeros constituidos por unidades recurrentes que responden a la fórmula (VIII) siguiente:



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

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

40



en la cual:

p designa un número entero que varía entre 1 y 6 aproximadamente,  
 D puede ser nulo o puede representar un grupo  $-(CH_2)_r-CO-$  en el que r designa un número igual a 4 o a 7, y  
 X' es un anión derivado de un ácido mineral u orgánico.

5

Los polímeros catiónicos que contienen unidades de fórmula (IX) están particularmente descritos en la solicitud de patente EP-A-122 324 y pueden ser preparados de acuerdo con los procedimientos descritos en las patentes de EE. UU. n° 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282.

10 Entre estos polímeros, se prefieren los de masa molecular medida mediante RMN del carbono 13 inferior a 100000, y en la fórmula en la que:

p es igual a 3, y

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

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

20 c) D designa el valor cero, X designa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del carbono 13 (RMN<sup>13</sup>C) de aproximadamente 25500; la compañía MIRANOL ofrece un polímero de este tipo con el nombre de MIRAPOL-A15,,

d) un «copolímero de bloque» formado por unidades que corresponden a los polímeros descritos en los párrafos a) y c), ofrecido por la compañía MIRANOL con los nombres MIRAPOL-9,

25

(masa molecular RMN<sup>13</sup>C, aproximadamente 7800), MIRAPOL-175 (masa molecular RMN<sup>13</sup>C, aproximadamente 8000) MIRAPOL-95, (masa molecular RMN<sup>13</sup>C, aproximadamente 12500). Aún más particularmente, se prefiere de acuerdo con 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<sup>13</sup>C) de 30 aproximadamente 25500.

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

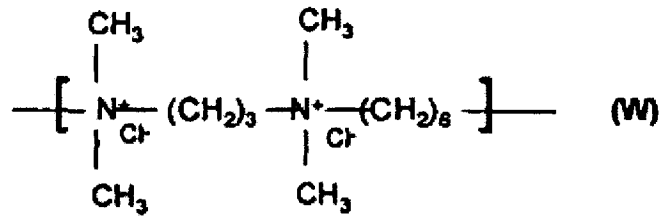
35 (10) Las poliaminas como la Polyquart H comercializada por HENKEL, referenciada con el nombre de «POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE» en el diccionario CTFA.

(11) Los polímeros reticulados en sales de metacrilolxilalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amonio tales como los polímeros obtenidos mediante homopolimerización del dimetilaminoetilmetacrilato cuatemizado por el cloruro de metilo, o por 40 copolimerización de la acrilamida con el dimetilaminoetilmetacrilato cuatemizado por el cloruro de metilo, yendo 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 metacrilolxiloxietiltrimetilamonio (20/80 en peso) en forma de dispersión que contiene un 50 % en peso de dicho copolímero en aceite mineral. Esta dispersión se comercializa con el nombre de «SALCARE® SC 92» por la 45 compañía ALLIED COLLOIDS. Igualmente, se puede utilizar un homopolímero reticulado de cloruro de metacrilolxiloxietiltrimetilamonio 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® SC96» por la compañía ALLIED COLLOIDS.

50 Otros polímeros catiónicos utilizables en el marco de la invención son polialquileniminas, en particular polietileniminas, polímeros que contienen unidades de vinilpiridina o vinilpiridinio, condensados de poliaminas y de epiclorhidrina, poliureileno cuaternarios y los derivados de la quitina.

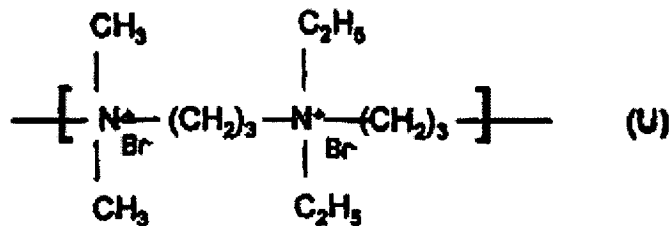
55 Entre todos los polímeros catiónicos susceptibles de ser utilizados en el marco de la presente invención, se prefieren utilizar los polímeros de las familias (1), (9), (10), (11) y (14), y aún más preferentemente los polímeros con unidades recurrentes de fórmulas (W) y (U) siguientes:





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

5



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

10

El polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de  $\text{C}_8\text{C}_{30}$  está presente en la composición en proporciones en peso preferentemente comprendidas entre el 0,1 % y el 10 %, y más preferentemente entre el 1 % y el 5 % del peso total de la composición.

15 Los polímeros asociativos son polímeros que comprenden al menos una cadena grasa de  $\text{C}_8\text{-C}_{30}$  y cuyas moléculas son capaces de asociarse entre sí o con moléculas de otros compuestos en el medio de formulación.

Preferentemente, la cadena grasa comprende entre 10 y 30 átomos de carbono.

20 Un caso particular de polímeros asociativos son los polímeros anfifílicos, es decir, polímeros que tienen 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 interaccionan y se juntan entre sí o con otras moléculas.

Los polímeros asociativos de acuerdo con la invención se eligen entre los polímeros asociativos no iónicos.

25

Los polímeros asociativos de tipo no iónico, utilizados de acuerdo con la invención, se eligen preferentemente entre:

- (1) las celulosas modificadas por grupos que contienen al menos una cadena grasa; a título de ejemplo, se pueden citar:

30

- las hidroxietilcelulosas modificadas por grupos que contienen al menos una cadena grasa, tales como grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo o sus mezclas, y en las que los grupos alquilo son preferentemente  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ , como el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alquilo de  $\text{C}_{16}$ ) vendido por la compañía AQUALON, o el producto BERMOCOLL EHM 100 vendido por la compañía BEROL NOBEL,

35

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

40 - (2) los hidroxipropilguares modificados por grupos que contienen al menos una cadena grasa, tales como el producto ESAFLOR HM 22 (cadena de alquilo de  $\text{C}_{22}$ ) vendido por la compañía LAMBERTI, los productos RE210-18 (cadena de alquilo de  $\text{C}_{14}$ ) y RE205-1 (cadena de alquilo de  $\text{C}_{20}$ ) vendidos por la compañía RHODIA.

- (3) los copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena grasa; a título de ejemplo, se pueden

citar:

- los productos ANTARON V216 o GANEX V216 (copolímeros de vinilpirrolidona/hexadeceno), vendidos por la compañía I.S.P.
- 5 - los productos ANTARON V220 o GANEX V220 (copolímeros de vinilpirrolidona/eicoseno), vendidos por la compañía I.S.P.
- (4) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y de monómeros anfífilos que contienen al menos una cadena grasa, tales como, por ejemplo, el copolímero de acrilato de metilo/de acrilato de estearilo  
10 oxietilenado vendido por la compañía GOLDSCHMIDT con la denominación ANTIL 208.
- (5) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que contienen al menos una cadena grasa, tales como, por ejemplo, el copolímero de metacrilato de polietilenglicol/metacrilato de laurilo;
- 15 - (6) los poliuretanos poliéteres que contienen, en su cadena, a la vez secuencias hidrófilas de naturaleza más frecuentemente polioxietilenada y secuencias hidrófobas que pueden ser encadenamientos alifáticos solos y/o encadenamientos cicloalifáticos y/o aromáticos;
- (7) los polímeros con esqueleto de éter aminoplástico que poseen al menos una cadena grasa, tales como los  
20 compuestos PURE THIX propuestos por la compañía SUD-CHEMIE.

Preferentemente, los poliéteres poliuretanos comprenden al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas, que tienen entre 8 y 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, pudiendo ser las cadenas hidrocarbonadas cadenas pendientes o cadenas de extremo de secuencia hidrófila. En particular, es posible prever  
25 una o varias cadenas pendientes. Además, el polímero puede comprender una cadena hidrocarbonada en un extremo o en los dos extremos de una secuencia hidrófila.

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

Los poliéter poliuretanos no iónicos de cadena grasa pueden ser copolímeros de tribloques cuya secuencia hidrófila es una cadena polioxietilenada que contiene entre 50 y 1000 grupos oxietilenados. Los poliéter poliuretanos no  
35 iónicos contienen una unión uretano entre las secuencias hidrófilas, de ahí el origen del nombre.

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

40 A modo de ejemplos de poliéter poliuretanos no iónicos de cadena grasa utilizables en la invención, también se pueden utilizar el Rheolate 205 de función urea, vendido por la compañía RHEOX o incluso los Rheolate 208, 204 o 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 a 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de metilen-bis(4-ciclohexilisocianato) (SMDI), al 15 % en peso en una matriz de maltodextrina (4 %) y de agua (81 %); el ACULYN 44  
45 es un policondensado de polietilenglicol de 150 a 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de metilen-bis(4-ciclohexilisocianato) (SMDI), al 35 % en peso en una mezcla de propilenglicol (39 %) y de agua (26 %)].

También se puede citar el producto ELFACOS T210 con cadena de alquilo de C<sub>12-14</sub> y el producto ELFACOS T212 con cadena de alquilo de C<sub>18</sub> de la casa AKZO.

50 También puede utilizarse el producto DW 1206B de RHOM & HAAS de cadena alquilo de C<sub>20</sub> y con enlace uretano, propuesto con 20 % en materia seca en agua.

Se pueden utilizar también soluciones o dispersiones de estos polímeros particularmente en el agua o en medio  
55 hidroalcohólico. A título de ejemplo, de tales polímeros se pueden citar el Rheolate 255, el Rheolate 278 y el Rheolate 244 vendidos por la compañía RHEOX. Se pueden utilizar también el producto DW 1206F y el DW 1206J propuestos por la compañía ROHM & HAAS. Los poliéter poliuretanos utilizables de acuerdo con 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 están presentes en la composición en contenidos en peso comprendidos preferentemente entre 0,05 % y el 10 %, y aún más preferentemente entre el 0,1 % y el 5 % del peso total de la composición.

5

La relación en peso del compuesto celulósico no iónico sin cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> sobre el polímero asociativo está comprendida preferentemente entre 0,1 y 10, y más preferentemente entre 0,5 y 5.

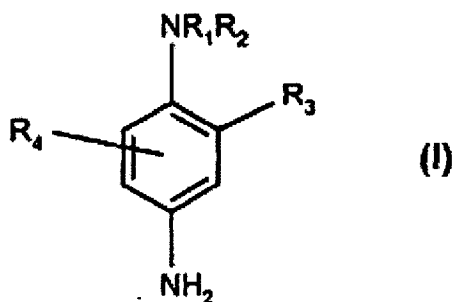
Los colorantes de oxidación que se pueden utilizar de acuerdo con la invención se eligen entre las bases de oxidación y/o los acopladores.

Preferentemente, las composiciones de acuerdo con la invención contienen al menos una base de oxidación.

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

Se pueden citar en particular:

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



en la cual:

25

R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxiálquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxiálquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-aminofenilo;

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

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

R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfuro, carboxi, monohidroxiálquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxiálcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acetilaminoalcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mesilaminoalcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o carbamoylaminoalcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno, de halógeno o un radical alquilo

35 de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

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

40

Entre las parafenilendiaminas de fórmula (I) anterior, se pueden citar, más particularmente, parafenilendiamina, paratoluidiamina, 2-cloroparafenilendiamina, 2,3-dimetilparafenilendiamina, 2,6-dimetilparafenilendiamina, 2,6-dietilparafenilendiamina, 2,5-dimetilparafenilendiamina, N,N-dimetilparafenilendiamina, N,N-dietilparafenilendiamina, N,N-dipropilparafenilendiamina, 4-amino-N,N-dietil-3-metil-anilina, N,N-bis-(β-hidroxi-etil)parafenilendiamina, 4-N,N-bis-(β-hidroxi-etil)amino-2-metil-anilina,

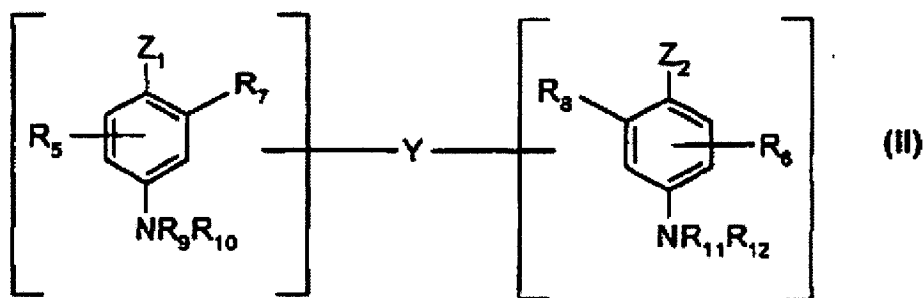
45 4-N,N-bis-(β-hidroxi-etil)-amino-2-cloro-anilina, 2-βhidroxi-etilparafenilendiamina, 2-fluoroparafenilendiamina, 2-isopropilparafenilendiamina, N-(β-hidroxi-propil)parafenilendiamina, 2-hidroxi-etilparafenilendiamina, N,N-dimetil-3-metilparafenilendiamina, N,N-(etil,β-

hidroxietil)parafenilendiamina, N-( $\beta,\gamma$ -dihidroxiopropil)parafenilendiamina, N-(4'-aminofenil)parafenilendiamina, N-fenilparafenilendiamina, 2- $\beta$ -hidroxietiloxiparafenilendiamina, 2- $\beta$ -acetilaminoetiloxiparafenilendiamina, N-( $\beta$ -metoxietil)parafenilendiamina, 2-metil-1-N- $\beta$ -hidroxietilparafenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

- 5 Entre las parafenilendiaminas de fórmula (I) anterior, se prefieren muy especialmente parafenilendiamina, paratolulendiamina, 2-isopropilparafenilendiamina, 2- $\beta$ -hidroxietilparafenilendiamina, 2- $\beta$ -hidroxietiloxiparafenilendiamina, 2,6-dimetilparafenilendiamina, 2,6-diethylparafenilendiamina, 2,3-dimetilparafenilendiamina, N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietil)parafenilendiamina, 2-cloroparafenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido. - (II) De acuerdo con la invención, se entiende por bases dobles, los compuestos que
- 10 comprenden al menos dos núcleos aromáticos que llevan grupos amino y/o hidroxilo.

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

15



en la cual:

- 20 -  $Z_1$  y  $Z_2$ , idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o  $-NH_2$  que puede estar sustituido con un radical alquilo de  $C_1-C_4$  o con un brazo de enlace Y;
- el brazo de enlace Y representa una cadena de alquileo que contiene de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada que puede estar interrumpida o terminada por uno o más grupos nitrogenados y/o por uno o varios
- 25 heteroátomos tales como átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno, y opcionalmente sustituida con uno o varios radicales hidroxilo o alcoxi de  $C_1-C_6$ ;
- $R_5$  et  $R_6$  representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_4$ , monohidroxialquilo de  $C_1-C_4$ , polihidroxialquilo den  $C_2-C_4$ , aminoalquilo de  $C_1-C_4$  o un brazo de enlace Y;
- $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  y  $R_{12}$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un brazo de enlace Y o un
- 30 radical alquilo de  $C_1-C_4$ ; entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) no incluyen más que un sólo brazo de enlace Y por molécula.

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

35 amonio.

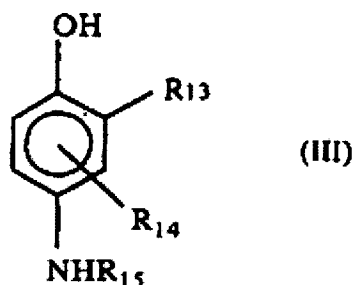
Entre las bases dobles de fórmulas (II) anteriores, se puede citar más particularmente el N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)etilendiamina, la N,N'-bis(4-aminofenil)tetrametilendiamina, la N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(4-

40 metil-aminofenil)tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(etil)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-metilfenil)etilendiamina, el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano, y sus sales de adición con un ácido.

Entre estas bases dobles de fórmula (II), se prefieren particularmente el N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propanol, el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano o una de sus sales de adición

45 con un ácido.

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



en la cual:

5

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

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

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

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

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

(V) entre las bases heterocíclicas que se pueden utilizar como bases de oxidación en las composiciones tintóreas conformes a la invención, se pueden citar más particularmente los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, los derivados pirazólicos, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados piridínicos, se pueden citar más particularmente los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes GB 1 026 978 et GB 1 153 196, como 2,5-diaminopiridina, 2-(4-metoxifenil)amino-3-aminopiridina, 2,3-diamino-6-metoxipiridina, 2-( $\beta$ -metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina, 3,4-diaminopiridina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar más particularmente los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes alemana DE 2 359 399 o japonesas JP 88-169 571 y JP 91-10659 o en la solicitud de patente WO 96/15765, como 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 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 pirazolopirimidínicos tales como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2 750 048 y entre los cuales se pueden citar pirazol-[1,5a]-pirimidin-3,7-diamina; 2,5-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; 2,7-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; 3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ol; 3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; 2-(3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol; 2-(7-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol; 2-[(3-amino-pirazol-[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol; 2-[(7-amino-pirazol-[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol; 5,6-dimetilpirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 2,6-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 2,5,N7,N7-tetrametil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilaminopirazol-[1,5-a]pirimidina; y sus sales de adición y sus formas tautoméricas, cuando existe un equilibrio tautomérico, y sus sales de adición con un ácido.

45

Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar más particularmente los compuestos descritos en las patentes DE 3 843 892, DE 4 133 957 y en las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE 195 43

988, como 4,5-diamino-1-metilpirazol, 3,4-diaminopirazol, 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, 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-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietil)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietil)pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroxi-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroxi-metil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroxi-metil-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-( $\beta$ -hidroxietil)amino-1-metilpirazol, y sus sales de adición con un ácido.

10 De acuerdo con la presente invención, las bases de oxidación representan preferentemente entre el 0,0005 % y el 12 % en peso aproximadamente del peso total de la composición, y aún más preferentemente entre el 0,005 % y el 8 % en peso aproximadamente de este peso.

Los acopladores que se pueden utilizar en el procedimiento de teñido de acuerdo con la invención, son los clásicamente utilizados en las composiciones de teñido por oxidación, es decir los metaaminofenoles, 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, pirazonas, los indazoles, los bencimidazoles, los benzotiazoles, los benzoxazoles, los 1,3-benzodioxoles, las quinolinas, y sus sales de adición con un ácido.

20 Estos acopladores se seleccionan más particularmente entre 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietiloxi)-benceno, 2-metil-5-aminofenol, 5-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-2-metilfenol, 3-aminofenol, 1,3-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, 2-amino 4-( $\beta$ -hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, sesamol, 1-amino-2-metoxi-4,5-metilendioxbenceno,  $\alpha$ -naftol, 6-hidroxiindol, 4-hidroxiindol, 25 4-hidroxi-N-metilindol, 6-hidroxiindolina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 1-H-3-metilpirazol-5-ona, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2-amino-3-hidroxipiridina, 3,6-dimetilpirazol-[3,2-c]-1,2,4-tiazol, 2,6-dimetilpirazol-[1,5b]-1,2,4-triazol, y sus sales de adición con un ácido.

30 Cuando están presentes, estos acopladores representan preferentemente entre el 0,0001 % y el 10 % en peso aproximadamente del peso total de la composición, y aún más preferentemente entre el 0,005 % y el 5 % en peso aproximadamente.

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

35 La composición de acuerdo con la invención puede aún contener, además de los colorantes de oxidación definidos anteriormente, colorantes directos para enriquecer los matices de reflejos. Estos colorantes directos pueden ser particularmente seleccionados entre los colorantes nitrados, azoicos o antraquinónicos, neutros, catiónicos o aniónicos, en una proporción ponderal entre aproximadamente el 0,001 % y el 20 % y preferentemente entre el 0,01 40 % y el 10 % del peso total de la composición.

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

45 Los polímeros sustantivos anfóteros que se pueden utilizar conforme a la presente invención se pueden seleccionar entre los polímeros que comprenden unidades K y M repartidas estadísticamente en la cadena polimérica, en la que K designa una unidad que deriva de un monómero que contiene al menos un átomo de nitrógeno básico y M designa una unidad que deriva de un monómero ácido que contiene uno o más grupos carboxílicos o sulfónicos, o bien K y M pueden designar grupos que derivan de monómeros zwitteriónicos de carboxibetainas o de sulfobetainas; K y M 50 pueden asimismo designar una cadena polimérica catiónica que contiene 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- $\alpha,\beta$ -dicarboxílica, donde uno de los grupos carboxílicos se hizo reaccionar con una poliamina que contiene uno o más grupos amina primaria o secundaria.

55 Los polímeros anfóteros más particularmente preferentes que responden a la definición dada anteriormente se eligen 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, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido alfacloroacrílico, y de un compuesto vinílico sustituido, que contiene al menos un átomo básico tal como, más particularmente, los dialquilaminoalquilmetacrilato y acrilato, las dialquilaminoalquilmetacrilamida y acrilamida. Tales compuestos se describen en la patente estadounidense n.º 3 836 537. Asimismo, se puede citar el copolímero de acrilato de sodio/cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio comercializado con 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 están propuestos con las denominaciones MERQUAT 2S0, MERQUAT 295 y MERQUAT PLUS 3330 por la compañía CALGON.

(2) Los polímeros que contienen unidades que derivan:

- 15 a) de al menos un monómero seleccionado entre las acrilamidas o las 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  
 20 con el sulfato de dimetilo o dietilo.

Las acrilamidas o metacrilamidas N-sustituidas más particularmente preferentes de acuerdo con la invención son los grupos cuyos radicales alquilo contienen entre 2 y 6 átomos de carbono y, más particularmente, N-etilacrilamida, la N-terc-butilacrilamida, así como las correspondientes metacrilamidas.

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

30 Los comonómeros básicos preferentes son metacrilatos de aminoetilo, de butilaminoetilo, de N,N'-dimetilaminoetilo, de N-terc-butilaminoetilo.

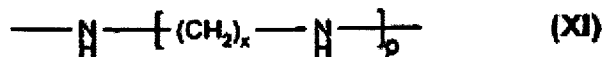
Se utilizan particularmente los copolímeros cuya denominación CTFA (4.º edición, 1991) es copolímero de octilacrilamida/acrilatos/butilaminoetilmetacrilato, tales como los productos comercializados con la denominación  
 35 AMPHOMER o LOVOCRYL 47 por la compañía NATIONAL STARCH.

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



en la que R<sub>19</sub> representa un radical divalente derivado de un ácido dicarboxílico saturado, de un ácido alifático mono o dicarboxílico con doble unión etilénica, de un éster de un alcohol inferior que tiene entre 1 y 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 polialquilenpoliamina bis-primaria, mono o bis-secundaria y preferentemente representa:

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



en el que x=2 y p=2 o 3, o bien x=3 y p=2, derivando este radical de la dietilentriamina, trietilentetraamina o dipropilentriamina;

55 b) en las proporciones de entre el 0 % y el 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;

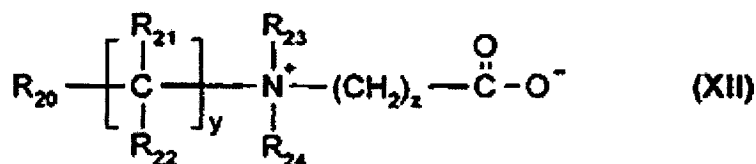


c) en las proporciones entre el 0 % y el 20 % en moles, el radical  $(\text{CH}_2)_6\text{-NH-}$  que deriva de la hexametilendiamina, estando estas poliaminoaminas reticuladas por la adición de un agente reticulante bifuncional seleccionado entre las epihalohidrinadas, los diepóxidos, los dianhidridos, los derivados bis-insaturados, por medio de entre 0,025 y 0,35 moles de agente reticulante por grupo amina de la poliaminoamida y alcoilados por la acción de ácido acrílico, de ácido cloroacético o de una alcanosultona, o de sus sales.

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

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

(4) Los polímeros que contienen unidades zwitteriónicas de fórmula:



20

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

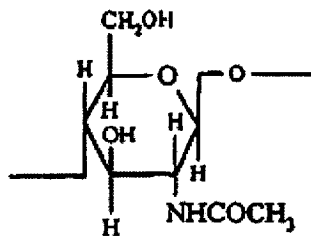
25

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

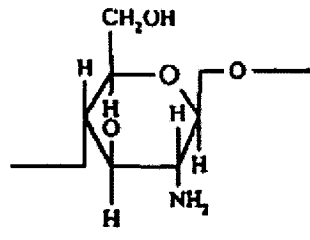
30 A título de ejemplo, se puede citar el copolímero de metacrilato de butilo/metacrilato de dimetilcarboximetilamonoetilo tal como el producto comercializado con la denominación DIAFORMER Z301 por la compañía SANDOZ.

(5) los polímeros derivados del quitosano descritos particularmente en la patente francesa n.º 2137684 o US-3879376, que contienen unidades monoméricas que responden a las fórmulas (XIII), (XIV), (XV) siguientes, reunidas en su cadena:

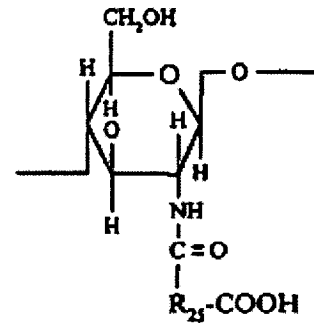




(XIII)

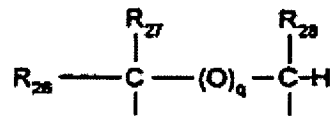


(XIV)



(XV)

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



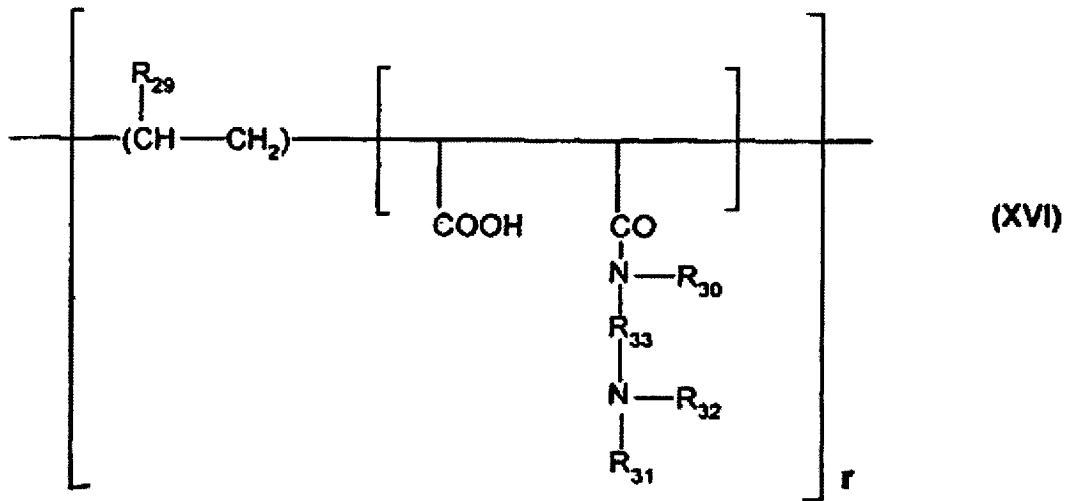
en la que q designa cero 6 1;

- 10 si q=0, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> y R<sub>28</sub>, idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un resto metilo, hidroxilo, acetoxi o amino, un resto monoalcoilamina o un resto dialcoilamina opcionalmente interrumpidos por uno o más átomos de nitrógeno y/u opcionalmente sustituidos con uno o más grupos amina, hidroxilo, carboxilo, alcoiltio, sulfónico, un resto alcoiltio cuyo grupo alcoilo lleva un resto de amino, siendo uno al menos de los radicales R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> y R<sub>28</sub> en este caso un átomo de hidrógeno;
- 15 o si q=1, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> y R<sub>28</sub> representan cada uno un átomo de hidrógeno, así como las sales formadas por estos compuestos con bases o ácidos.

Polímeros de este tipo más particularmente preferentes comprenden entre el 0 % y el 20 % en peso de unidades (XIII), entre el 40 % y el 50 % en peso de unidades (XIV) y entre el 40 % y el 50 % en peso de unidades (XV) en los 20 que R<sub>25</sub> designa el radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>;

(6) Los polímeros derivados de la N-carboxialquilación del quitosano, como el N-carboximetilquitosano o el N-carboxibutilquitosano comercializado con la denominación «EVALSAN» por la compañía JAN DEKKER.

25 (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 R<sub>29</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, fenilo, R<sub>30</sub> designa hidrógeno o un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo, R<sub>31</sub> designa hidrógeno o un radical alquilo inferior, tal como metilo, etilo, R<sub>32</sub> designa un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo o un radical que responde a la fórmula: -R<sub>33</sub>-N(R<sub>31</sub>)<sub>2</sub>, representando R<sub>33</sub> un grupo -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH (CH<sub>3</sub>)-, teniendo R<sub>31</sub> los significados mencionados anteriormente, así como los homólogos superiores de estos radicales y que contienen hasta 6 átomos de carbono,

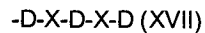
- r es tal que el peso molecular está comprendido entre 500 y 6000000, y preferentemente entre 1000 y 1000000.

10

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

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

15



en la que D designa un radical



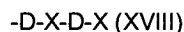
20

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 contiene hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal no sustituida o sustituida con grupos hidroxilo y que pueden incluir además átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, entre 1 y 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;

25

b) los polímeros de fórmula:

30



en la que D designa un radical



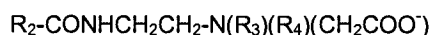
- y X designa el símbolo E o E' y al menos una vez E'; teniendo E el significado indicado anteriormente y E' es un radical bivalente que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, sustituido o no por uno o varios radicales hidroxilo y que contiene uno o varios átomos de nitrógeno, estando el átomo de nitrógeno sustituido con una cadena alquilo interrumpida opcionalmente por un átomo de oxígeno y que contiene, obligatoriamente, una o varias funciones carboxilo o una o varias funciones hidroxilo y betainizadas por la reacción con el ácido cloroacético o un cloroacetato de sosa.
- 5
- 10 (9) Los copolímeros alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) viniléter/anhídrido maleico modificado parcialmente por semiamidificación con una N,N-dialquilaminoalquilamina tal como la N, N-dimetilaminopropilamina o por semiesterificación con una N,N-dialcanolamina. Estos copolímeros pueden asimismo incluir otros comonómeros vinílicos, tales como la virilcaprolactama.
- 15 Los polímeros anfóteros particularmente preferentes de acuerdo con la invención son los de la familia (1).
- De acuerdo con la invención, el o los polímeros sustantivos anfóteros pueden representar entre el 0,01 % y el 10 % en peso, preferentemente entre el 0,05 % y el 5 % en peso, y aún más preferentemente entre el 0,1 % y el 3 % en peso, del peso total de la composición.
- 20 Las composiciones de la invención comprenden preferentemente uno o más tensioactivos. El o los tensioactivos pueden ser seleccionados indiferentemente, solos o en mezcla, en el seno de los tensioactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos, zwitteriónicos y catiónicos.
- 25 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 mezcla, en el marco 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, alquilamidoetersulfatos, alquilarilpolietersulfatos, monoglicerido sulfatos; alquilsulfonatos, alquilfosfatos, alquilamidassulfonatos, alquilarilsulfonatos, α-olefina-sulfonatos, parafina-sulfonatos; alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfosuccinatos, alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) etersulfosuccinatos, alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amidassulfosuccinatos; alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfoacetatos; acil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sarcosinatos y acil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) glutamatos. Se pueden igualmente utilizar los ésteres de alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) poliglicósidos carboxílicos tales como los alquilglucósido citratos, los alquilpoliglicósido tartrato y los alquilpoliglicósido sulfosuccinatos, los alquilsulfosuccinatos; los acilsetionatos y los N-aciltauratos, el radical alquilo o acilo de cualquiera de los diferentes compuestos incluye preferentemente de 12 a 20 átomos de carbono, y el radical arilo designa preferentemente un grupo fenilo o bencilo. Entre los tensioactivos aniónicos que también se pueden utilizar, se pueden citar también 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 acilactilatos cuyo radical comprende entre 8 y 20 átomos de carbono. Se pueden igualmente utilizar los ácidos de alquil-D-galactosido urónicos y sus sales, los ácidos alquil (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)éter carboxílicos polioxialquilenados, los ácidos alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)ariléter carboxílicos polioxialquilenados, los ácidos alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)amidoéter carboxílicos polioxialquilenados, y sus sales, en particular los que contienen entre 2 y 50 grupos óxido de alquileo en particular de etileno, y sus mezclas.
- 40
- 45
- (ii) Tensioactivo(s) no iónico(s):
- 50 Los agentes tensioactivos no iónicos son también compuestos bien conocidos en sí (véase particularmente a este respecto «Handbook of Surfactants» por M.R. PORTER, ediciones Blackie & Son (Glasgow y Londres), 1991, p. 116-178) y su naturaleza no reviste, en el marco de la presente invención, ningún carácter crítico. Así, estos pueden ser seleccionados, en particular, entre (lista no limitativa) los alcoholes, los alfadioles, los alquilfenoles polietoxilados, polipropoxilados, que tienen una cadena grasa que contiene por ejemplo entre 8 y 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 alcoholes grasos; las amidas grasas polietoxiladas que tienen preferentemente entre 2 y 30 moles de óxido de etileno, las amidas grasas poligliceroladas que contienen una media de entre 1 y 5 grupos glicerol, y en particular entre 1,5 y 4; los ésteres de ácido graso del sorbitán oxietilenados que tienen entre 2 y 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-alquilglucamina, los óxidos de aminas tales como los óxidos de alquil (C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>) aminas o los óxidos de N-acilaminopropilmorfolina. Se señalará que los alquilpoliglicósidos constituyen tensioactivos no iónicos que encajan particularmente bien en el marco de la presente invención.

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

Los agentes tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos, cuya naturaleza no reviste un carácter crítico en el marco de la presente invención, pueden ser particularmente (lista no limitativa) derivados de aminas secundarias o terciarias alifáticas, en las que el radical alifático es una cadena lineal o ramificada que contiene entre 8 y 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 (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) betaínas, las sulfobetaínas, las alquil (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) betaínas o las alquil (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobetaínas.

20 Entre los derivados de aminas, se pueden citar los productos comercializados con 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, 3.º edición, 1982, con las denominaciones Anfocarboxiglicinatos y Anfocarboxipropionatos de estructuras respectivas:



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

30  $R_2'\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{-N(B)(C)}$

en la cual:

B representa -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX', C representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y', con z = 1 o 2,

35 X' designa el grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH o un átomo de hidrógeno

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

R<sub>2</sub>' designa un radical alquilo lineal o ramificado de C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, de un ácido R<sub>9</sub>-COOH presente, por ejemplo, en el aceite de copra o en el aceite de lino hidrolizado, un radical alquilo, particularmente de C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub> o C<sub>13</sub>, un radical alquilo de C<sub>17</sub> y su forma iso, un radical C<sub>17</sub> insaturado.

40 Estos compuestos están clasificados en el diccionario CFTA, 5.º edición, 1993, con las denominaciones Cocoanfodiacetato de disodio, Lauroanfodiacetato de disodio, Caprilanfodiacetato de disodio, Caprilanfodiacetato de disodio, Cocoanfodipropionato de disodio, Lauroanfodipropionato de disodio, Caprilanfodipropionato de disodio, Carpilanfodipropionato de disodio, Ácido lauroanfodipropiónico, Ácido cocoanfodipropiónico.

45 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:

50 Entre los tensioactivos catiónicos se pueden citar en particular (lista no limitativa): las sales de aminas grasas primarias, secundarias o terciarias, opcionalmente polioxialquiladas; las sales de amonio cuaternario tales como los cloruros o los bromuros de tetraalquilamonio, de alquilamidoalquiltrialquilamonio, de trialquilbencilamonio, de trialquilhidroxialquilamonio o de alquilpiridinio; los derivados de imidazolina; o los óxidos de aminas con carácter catiónico.

Las cantidades de agentes tensioactivos presentes en la composición de acuerdo con la invención pueden variar entre el 0,01 % y el 40 % y preferentemente entre el 0,5 % y el 30 % del peso total de la composición.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden asimismo contener agentes de ajuste de la reología no asociativos, tales como espesantes celulósicos (hidroxiethylcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.), goma de guar y sus derivados (hidroxipropilguar, etc.), gomas de origen microbiano (goma de xantano, goma de escleroglucano, etc.), espesantes sintéticos tales como los homopolímeros reticulados del ácido acrílico o del ácido  
5 acrilamidopropanosulfónico.

Estos espesantes complementarios pueden representar entre el 0,01 % y el 10 % en peso del peso total de la composición.

10 El medio de la composición apropiado para el teñido es preferentemente un medio acuoso constituido por agua y puede, ventajosamente, contener disolventes orgánicos aceptables cosméticamente, de los cuales, más particularmente, alcoholes tales como el alcohol etílico, el alcohol isopropílico, el alcohol bencílico y el alcohol fenilético, o 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,  
15 el butilenglicol, el dipropilenglicol así como los alquileteres de dietilenglicol como, por ejemplo, el monoetiléter o el monobutiléter del dietilenglicol. Los disolventes pueden entonces estar presentes en concentraciones comprendidas entre aproximadamente el 0,5 % y el 20 % y, preferentemente, entre aproximadamente el 2 % y el 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

20 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 etidróico, filtros UV, ceras, siliconas volátiles o no, cíclicas o lineales o ramificadas, organomodificadas (en particular por grupos aminas) o no, conservantes, ceramidas, pseudoceramidas, aceites vegetales, minerales o de síntesis, las vitaminas o provitaminas como el pantenol.

25 Dicha composición puede igualmente comprender agentes reductores o antioxidantes. Estos pueden ser seleccionados, en particular, entre el sulfito de sodio, el ácido tioglicólico, el ácido tioláctico, el bisulfito de sodio, el ácido deshidroascórbico, la hidroquinona, la 2-metil-hidroquinona, la terc-butilhidroquinona y el ácido homogentístico, y están entonces generalmente presentes en cantidades comprendidas entre aproximadamente el  
30 0,05 % y el 1,5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

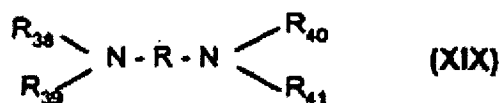
Por supuesto, el experto en la materia tratará de seleccionar el o los eventuales compuestos complementarios mencionados anteriormente, de tal manera que las propiedades ventajosas relacionadas intrínsecamente con la composición tintórea de acuerdo con la invención no sean, o no sea sustancialmente,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

En la composición lista para el uso o en la composición (8), el agente oxidante se selecciona preferentemente entre el peróxido de urea, los bromatos o ferricianuros de metales alcalinos, los persales tales como los perboratos y los persulfatos. Es particularmente preferente el uso del peróxido de hidrógeno. Este agente oxidante está  
40 ventajosamente constituido por una disolución de agua oxigenada cuya dosificación puede variar, más particularmente, entre aproximadamente 1 y 40 volúmenes, y aún más preferentemente entre aproximadamente 5 y 40.

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

El pH de la composición lista para el uso y aplicada sobre las fibras queratínicas [composición que resulta de la mezcla de la composición tintórea (A) y de la composición oxidante (8)], está generalmente comprendido entre los  
50 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  
55 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 propileno opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub> y R<sub>41</sub>, idénticos o diferentes, que representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

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

10 El procedimiento de teñido de acuerdo con la invención consiste en, preferentemente, aplicar la composición lista para el uso, realizada extemporáneamente en el momento del uso a partir de las composiciones (A) y (8) descritas antes, en las fibras queratínicas secas o húmedas, y en dejar actuar durante un tiempo de reposo comprendido, preferentemente, entre 1 y 60 minutos, más preferentemente entre 10 y 45 minutos, aclarar las fibras y después, opcionalmente, lavarlas con champú, después aclararlas de nuevo y secarlas.

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

El siguiente ejemplo está destinado a ilustrar la invención.

Se preparó la siguiente composición (cantidades expresadas en porcentajes en peso)

25

Mezcla de alcoholes lineales de C18 a C24 (C18/C20/C22/C24: 7/57/30/6 - contenido de alcohol > 95 %)	3
Alcohol estearílico etoxilado (2 OE)	4,5
Alcohol estearílico etoxilado (21 OE)	1,75
Ácido oleico	2,6
Poliuretano catiónico obtenido por condensación de 1,3-bis(isocianatometilciclohexano), de N,N-dimetiletanolamina cuatemizada con bromododecano, de N,N-dimetiletanolamina y de polioxi-etileno de peso molecular 10000	0,2
Ácido poliacrílico reticulado (producto comercializado con el nombre de Carbopol 980 por la compañía Noveon)	0,4
Hidroxipropilmetilcelulosa	0,2
Monoisopropanolamida de ácidos de copra	3
Merquat 100 en solución acuosa al 40 %	1,6 (en materia activa)
Polímero catiónico de fórmula (W)	2 (en materia activa)
Metabisulfito de sodio	0,71
EDTA (ácido etilendiaminotetraacético)	0,2
Terc-butilhidroquinona	0,3
1,4-diaminobenceno	0,2
Paraaminofenol	1,2
1,3-dihidroxibenceno	0,1
1-hidroxi-3-aminobenceno	0,2
1-metil-2-hidroxi-4-β-hidroxietilaminobenceno	0,8
Monoetanolamina	1
Amoniaco al 20 % de NH <sub>3</sub>	11

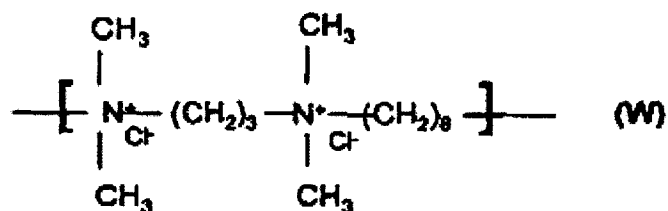
## ES 2 461 628 T3

Perfume c.s.	
Agua desmineralizada c.s.p	100

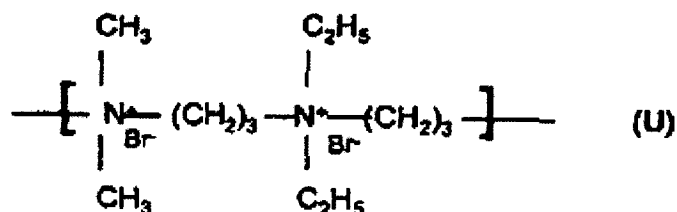
Esta composición se mezcla en el momento de su empleo con una composición oxidante en forma de emulsión que contiene como agente oxidante el 7,5 % de peróxido de hidrógeno a razón de 1 parte en peso de composición colorante por 1,5 partes en peso de composición oxidante. Se aplica la mezcla obtenida sobre mechales de cabellos naturales con el 90 % de blancos y se deja actuar durante 30 minutos. Después del aclarado, lavado con champú y secado, se obtienen cabellos teñidos con una tonalidad uniforme de color castaño claro a rojo cobrizo.

## REIVINDICACIONES

1. Composición para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, **caracterizada porque** comprende, en un medio apropiado para el teñido,
- al menos un colorante de oxidación,
  - al menos un polímero asociativo no iónico,
  - al menos un compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>,
- 10 d) al menos un polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, y
- en la que la relación en peso del compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> con respecto al polímero asociativo está comprendida entre 0,1 y 10.
- 15
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> se elige entre las celulosas no sustituidas y los éteres de celulosa.
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada porque** el compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> se elige entre las alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)celulosas, las hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)celulosas; las hidroxietilcelulosas y las hidroxipropilcelulosas; las celulosas mixtas hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)celulosas.
- 20
4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> es el homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio.
- 25
5. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> es un polímero con unidades recurrentes que responde a la fórmula (W) siguiente:
- 30



6. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> es un polímero con unidades recurrentes que responde a la fórmula (U) siguiente:
- 35



- 40 7. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el polímero asociativo se elige entre el grupo formado por:



- (1) las celulosas modificadas por grupos que contienen al menos una cadena grasa,  
 (2) los hidroxipropilguares modificados por grupos que contienen al menos una cadena grasa,  
 (3) los poliuretanos poliéteres que contienen, en su cadena, a la vez secuencias hidrófilas de naturaleza polioxietilenada y secuencias hidrófobas que son encadenamientos alifáticos solos y/o encadenamientos 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 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y de monómeros anfífilos que contienen al menos una cadena grasa;  
 (6) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que contienen al menos una cadena grasa;  
 (7) los polímeros con esqueleto de éter aminoplástico que poseen al menos una cadena grasa.
8. Composición de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada porque** los poliéteres poliuretanos comprenden al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas, que tienen entre 8 y 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, siendo las cadenas hidrocarbonadas cadenas pendientes o cadenas de extremo de secuencia hidrófila.
9. Composición de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada porque** el poliéter poliuretano está multisequenciado, preferentemente en forma de tribloque.
10. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la relación en peso del compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> con respecto al polímero asociativo está comprendida entre 0,5 y 5.
11. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el colorante de oxidación se elige entre las bases de oxidación y/o los acopladores.
12. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende además colorantes directos.
13. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende al menos un tensioactivo elegido entre los tensioactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos, zwitteriónicos y catiónicos.
14. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende al menos un espesante complementario.
15. Composición lista para el uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende además un agente oxidante.