

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

(19) ES	(11) NUMERO 475.664	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 1-12-1978	

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 76955	15-3-1977	Luxemburgo

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL A61K	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA No.467.825
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA TRATAR MATERIAS QUERATINICAS TEXTILES O NO HUMANAS"

(71) SOLICITANTE (S)

L'OREAL (GD/CB 3276/18 Div.II)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

14, Rue Royale, Paris, Francia

(72) INVENTOR (ES)

Jean-François Grollier, Claire Clorgues de Fiquet, Chantal Fourcadier, Claude Dubief y Daniele Crozes de Cauwet

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.646)

jga

La presente invención se refiere a nuevas composiciones a base de polímeros, destinadas a ser utilizadas en el tratamiento de materias queratínicas, y en particular en el tratamiento de cabellos, así como en el tratamiento de piel y uñas.

Generalmente se desea obtener, por ejemplo en ocasión de un tratamiento de fibras queratínicas, tal como, en particular, de los cabellos, un desenredado fácil, un tacto agradable y flexibilidad de los cabellos mojados, debiendo éstos, por otra parte, ser fáciles de marcar y no ser pegajosos.

En lo que se refiere a los cabellos secos, los tratamientos pretenden obtener cabellos brillantes, fáciles de peinar, no eléctricos, con nervio, suaves al tacto, no pegajosos, que tengan buen porte, que no se vuelvan a engrasar con rapidez, y que den volumen a la cabellera.

Se conocen numerosas composiciones que contienen polímeros aniónicos o polímeros catiónicos. Estas composiciones, si bien presentan interés para el usuario en la medida en que aporten ciertas propiedades, sobre todo cosméticas, no permiten obtener simultáneamente, sin embargo, todas las cualidades buscadas.

Lo mismo sucede con el tratamiento de la piel con composiciones de polímeros, donde se trata de evitar que el revestimiento sea deslizante o pegajoso, o en el tratamiento de las uñas, en el que la película debe ser brillante y dura, conservando buena flexibilidad que evite la rotura bajo las tensiones mecánicas a las que está sometida.

Entre estos diferentes polímeros, los polímeros aniónicos son conocidos por aportar ciertas propiedades,

tales como el endurecimiento de la fibra queratínica y el porte de la cabellera. Estos polímeros presentan, por otra parte, características interesantes de brillo, que se desea poder utilizar en el tratamiento de materias queratínicas.

Sin embargo, los polímeros aniónicos presentan el inconveniente de fijarse mal sobre las materias queratínicas. Es por ello por lo que, cuando se aplican sobre los cabellos, en composiciones que no están destinadas a ser aclaradas, tales como lociones para marcar, lacas y lociones reestructuradoras, se observa a menudo una formación de polvo resultante de un carácter friable demasiado grande, y de una mala sustentividad.

Estos polímeros aniónicos, aunque preconizados, no se pueden utilizar eficazmente, desde luego, en composiciones destinadas a ser aclaradas, tales como champús, ni en lociones llamadas de aclarado, utilizadas para obtener un efecto de acondicionamiento de los cabellos, o en cremas de tratamiento aplicadas antes o después de coloración, descoloración, tratamiento con champú o permanente; En efecto, estos polímeros, como es bien sabido, se eliminan en gran parte en el lavado.

Uno de los objetos buscados por la presente invención es fijar polímeros aniónicos a la materia queratínica, que puede estar constituida, sobre todo, por cabellos, piel o uñas.

La sociedad solicitante ha descubierto que era posible, contrariamente a las enseñanzas del estado anterior de la técnica, fijar polímeros aniónicos sobre materias queratínicas, en cantidades que pueden ser importan-

tes, incluso mediante composiciones destinadas a ser aclaradas.

Los polímeros catiónicos son bien conocidos en el estado de la técnica, y se caracterizan, en particular, por su sustentividad, que es tanto más importante cuanto más marcado es el carácter catiónico, y que les permite fijarse y mantenerse en particular sobre los cabellos. Estos polímeros, cuando se utilizan en los cabellos, facilitan su desenredado y les comunican suavidad y flexibilidad.

Sin embargo, su utilización aislada no permite conferir a las materias queratínicas, y en particular a cabellos, uñas y piel, todas las propiedades cosméticas buscadas.

Es por ello por lo que, cuando se utilizan en composiciones de tratamiento de la piel, presentan el inconveniente de hacer a la piel deslizante y pegajosa; cuando se utilizan en el tratamiento de los cabellos a menudo les falta porte a éstos; y cuando se utilizan en el tratamiento de las uñas, el revestimiento es demasiado flexible.

La sociedad solicitante ha descubierto, de manera sorprendente, que la unión de polímeros aniónicos a la materia queratínica era posible por utilización de los mismos en combinación con polímeros catiónicos.

Esta unión de polímeros aniónicos a la materia queratínica por medio de polímero catiónico es debida esencialmente a una interacción entre esos dos tipos de polímeros. Aunque la naturaleza exacta de esa interacción no sea perfectamente conocida, se supone que en ciertos casos

se trata de un complejo que se puede volver a solubilizar ulteriormente, en caso de precipitación.

Esta interacción permite obtener, desde luego, resultados propios al producto resultante de ella.

5 Por tanto, la invención tiene por objeto principal una composición destinada a ser utilizada en el tratamiento de materias queratínicas, que contiene al menos un polímero aniónico y al menos un polímero catiónico.

10 Otro objeto de la invención está constituido por un procedimiento para fijar polímeros aniónicos sobre una materia queratínica.

Otros objetos resultarán de la descripción y de los ejemplos que siguen.

15 Las composiciones según la invención están en general destinadas a ser utilizadas en cosmética. Se pueden emplear, sobre todo, en el tratamiento de cabellos, uñas y piel.

20 Es por ello por lo que la utilización de la asociación de un polímero catiónico con un polímero aniónico, en lociones para marcar y lociones reestructuradoras para cabellos, ha permitido observar una disminución sensible de la formación de polvo.

La asociación, cuando se aplica a las uñas, conduce de manera sorprendente a un endurecimiento de éstas.

25 La piel tratada con lociones del tipo "para después del afeitado" y "agua de aseo" permanece lisa y flexible.

Sin embargo, el resultado más sorprendente se obtiene con composiciones destinadas a ser aclaradas.

30 Gracias a la utilización de la asociación según

la invención en los cabellos, se pueden efectuar directamente, tras un tratamiento con champú que contiene la asociación según la invención, marcados que tienen buen porte en el tiempo. Los cabellos tratados con estos champús, así como con lociones llamadas "de aclarado", cremas de tratamiento, así como cualquier composición cuya aplicación esté seguida habitualmente por un aclarado, tienen buen porte en el tiempo, volumen, brillo, y tienen una electricidad estática reducida.

10 Por otra parte, se observa que la piel tratada con una composición destinada a ser aclarada, tal como una espuma de afeitar, permanece flexible y lisa.

15 Ciertas asociaciones previstas en el marco de la presente invención pueden ser preferidas según el resultado deseado.

Es por ello por lo que cuando se desea obtener buen porte en un tratamiento de los cabellos, se observan resultados particularmente interesantes utilizando combinaciones, con los polímeros aniónicos, de polímeros catiónicos fuertes o medianamente sustantivos, tales como los que comprenden gran número de unidades con amina terciaria o cuaternaria; cuando se desea obtener una cabellera suave, flexible, que tenga volumen y con electricidad estática reducida, se observan resultados interesantes asociando con los polímeros catiónicos polímeros aniónicos derivados de ácido carboxílico, y en particular los derivados de ácido acrílico o metacrílico, ácido crotónico que comprende al menos una unidad diferente del acetato de vinilo, o anhídrido maleico.

30 La asociación da resultados ventajosos cuando se

utiliza en combinación con un agente tensioactivo. Este agente tensioactivo puede desempeñar el papel de agente de transferencia de la asociación, sobre la materia queratínica, y en ciertos casos de agente de solubilización del precipitado que se puede formar para ciertas asociaciones de polímeros catiónicos y aniónicos.

Se obtienen resultados interesantes, sobre todo, asociando el polímero catiónico más sustantivo con un agente tensioactivo débilmente aniónico, pero suficiente para solubilizar la asociación en caso de precipitación, para llevar el máximo de polímeros aniónicos sobre los cabellos y para obtener buen porte.

Se utilizarán de preferencia agentes tensioactivos no iónicos a débilmente aniónicos, en combinación con polímeros catiónicos medianamente sustantivos, del tipo de las poliaminoamidas o de las polialcohlenaminas, y polímeros aniónicos; agentes tensioactivos fuertemente aniónicos con polímeros catiónicos muy sustantivos, del tipo de polímeros cíclicos o con amonio cuaternario, y polímeros aniónicos.

En caso de formación de precipitado al mezclar polímero aniónico y polímero catiónico, se pueden utilizar, además o en vez del agente tensioactivo, disolventes aceptables en cosmética, o volver a disolver el complejo por adición de un exceso, ya sea del polímero aniónico o del polímero catiónico.

En fin, se puede actuar sobre el pH de la composición con vistas a estar en solución. Así, se puede preparar y aplicar la composición según la invención sobre la materia queratínica a un pH en el que la asociación

sea soluble en medio acuoso, y aplicar luego una segunda composición para hallarse al nivel de la materia queratínica a un pH que dé lugar a un depósito máximo, y en particular a una precipitación de la asociación sobre la materia queratínica.

Otra posibilidad puede consistir en preparar la composición bajo condiciones de pH en las que la asociación sea soluble, liofilizar ésta y preparar la composición justo antes de la aplicación sobre la materia queratínica, por disolución en el medio apropiado.

La asociación según la invención, por último, se puede formar al nivel de la materia queratínica, tal como los cabellos, lo que puede presentar interés cuando los polímeros tienen tendencia a precipitar bajo las condiciones de aplicación normales de la composición. Así, se pueden aplicar sucesivamente una loción o un champú que contenga el polímero catiónico y luego un champú que contenga un polímero aniónico, pudiendo comprender eventualmente este tratamiento una etapa intermedia de aclarado; proceder a una permanente utilizando en la primera composición reductora un polímero catiónico, y en la segunda composición el polímero aniónico con el agente fijador de la permanente. Este procedimiento en dos tiempos permite igualmente trabajar bajo condiciones de pH diferente, ajustadas de manera que se esté bajo las condiciones de solubilidad de cada polímero, y para obtener en el momento de la mezcla un pH que dé lugar a un buen depósito de la asociación según la invención sobre la materia queratínica.

La composición a base de polímeros destinada al tratamiento de materias queratínicas, y de preferencia al

tratamiento de cabellos, piel o uñas, según la invención, está caracterizada esencialmente por el hecho de que contiene al menos un polímero aniónico y al menos un polímero catiónico, en medio disolvente.

5 Los polímeros aniónicos utilizados en la asociación según la invención presentan un peso molecular de aproximadamente 500 a aproximadamente 5 millones, y venta josamente de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 3 millones.

10 Los polímeros catiónicos utilizados en la asociación según la invención presentan un peso molecular de aproximadamente 500 a aproximadamente 2 millones.

15 Los polímeros catiónicos utilizables en la presente invención comprenden un número importante de aminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias.

Los polímeros aniónicos utilizables en la invención poseen un número importante de agrupaciones sulfónicas, carboxílicas o fosfóricas.

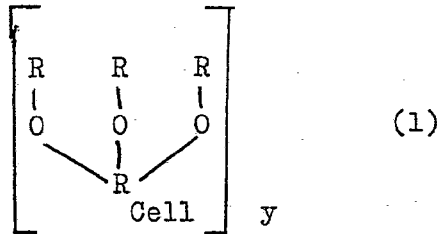
20 Las composiciones tienen un pH que varía de 2 a 11, y de preferencia de 4 a 10, y se pueden presentar en forma de soluciones acuosas, hidroalcohólicas, de geles, emulsiones, cremas, leche o dispersiones.

25 El medio disolvente puede estar constituido por agua o cualquier otro disolvente orgánico o inorgánico aceptable en cosmética, o una mezcla de ellos.

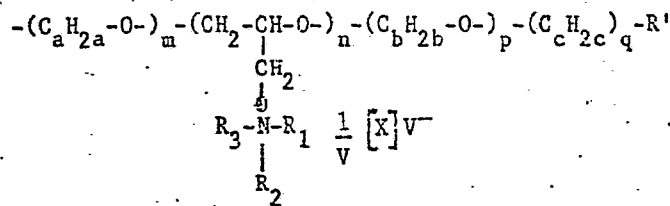
30 Los polímeros catiónicos utilizables en la presente invención comprenden un número importante de aminas primarias, secundarias, terciarias y/o cuaternarias. Tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a aproximadamente 5 millones.

Entre los polimeros catiónicos que se pueden utilizar según la invención se pueden citar:

(1) - los derivados cuaternarios de éteres de celulosa descritos en la patente francesa nº 1.492.597, incorporada como anterioridad, que responden a la fórmula desarrollada:



donde  $R_{\text{Cell}}$  es el resto de una unidad de anhidroglucosa,  $y$  es un número que vale aproximadamente 50 a aproximadamente 20.000, y cada R representa individualmente un sustituyente que es un grupo de fórmula general:



donde

a es un número entero que vale 2 o 3;

b es un número entero que vale 2 o 3;

c es un número entero que vale 1 a 3;

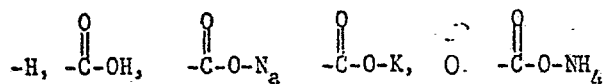
m es un número entero que vale 0 a 10;

n es un número entero que vale 0 a 3;

p es un número entero que vale 0 a 10;

q es un número entero que vale 0 o 1;

R' es un radical de fórmula:



estando bien entendido que cuando q es igual a cero R' re

presenta -H;

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , considerados individualmente, representan cada uno un radical alcohilo, arilo, aralcohilo, alcarilo, cicloalcohilo, alcoxialcohilo o alcoxiarilo, pudiendo con-  
5 tener cada uno de los radicales  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  hasta 10 átomos de carbono, estando bien entendido que cuando se trata de un radical alcoxialcohilo hay al menos 2 átomos de carbono que separan el átomo de oxígeno del átomo de ni-  
10 trógeno, y estando además bien entendido que el número total de átomos de carbono presentes en los radicales representados por  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  está comprendido entre 3 y 12;

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , considerados juntos, pueden representar, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, uno de los radicales siguientes: piridina,  $\alpha$ -metilpiridina, 3,5-dimetilpiridina, 2,4,6-trimetilpiridina, N-metilpiperidina,  
15 N-etilpiperidina, N-metilmorfolina o N-etilmorfolina;

X es un anión;

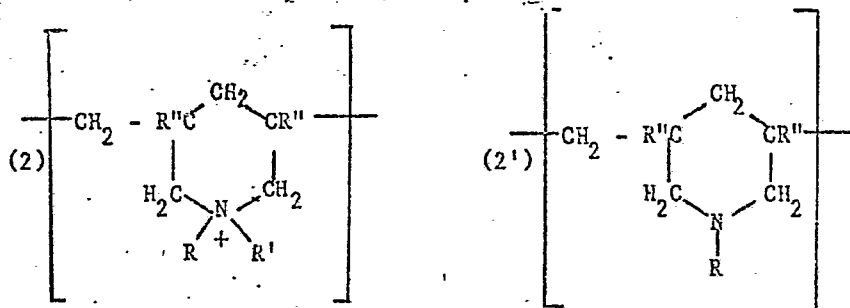
V es un número entero igual a la valencia de X;

el valor medio de n por unidad de anhidroglucosa de este  
20 éter de celulosa está comprendido entre 0,01 y aproximadamente 1, y el valor medio de  $(m + n + p + q)$  por unidad de anhidroglucosa de este éter de celulosa está comprendi-  
do entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 4.

Los polímeros más particularmente preferidos son  
25 aquellos que responden a la fórmula (1) anterior, en la que a y b son iguales a 2, q es igual a 0, teniendo m, n y p los valores antes mencionados, R' designa hidrógeno,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  designan metilo, los valores medios por unidad de anhidroglucosa son de 0,35 a 0,45 para n y 1 a 2 para la suma  $m + p$ , y X designa cloruro.

Los éteres preferidos según la invención tienen viscosidades a 25°C de 50 a 35.000 centipoises, en soluciones acuosas al 2% en peso, medidas por el método ASTM D-2364-65 (viscosímetro Brookfield, modelo LVF, 30 rpm, vástago nº 2), y los particularmente preferidos son los producidos por la firma Union Carbide Corporation bajo las marcas "JR-125", "JR-400" y "JR-30M", que designan, respectivamente, un polímero del tipo antes descrito con viscosidad igual a 125 centipoises, 400 centipoises y 30.000 centipoises.

(2) - Los polímeros cíclicos solubles en agua que tienen un peso molecular de 20.000 a 3.000.000, elegidos entre los homopolímeros y copolímeros siguientes, comprendiendo los homopolímeros como constituyente principal de la cadena unas unidades que responden a la fórmula (2) o (2') :



en la que R'' designa hidrógeno o metilo, R y R' designan, independientemente una de otra, una agrupación alcohilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, una agrupación hidroxialcohilo en la que la agrupación alcohilo tiene de preferencia 1 a 5 átomos de carbono, o una agrupación aminoalcohilo inferior, y donde R y R' pueden designar conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidas unas agrupaciones heterocíclicas tales como piperidinilo o mor-

folinilo, asociado a un anión cosmético aceptable.

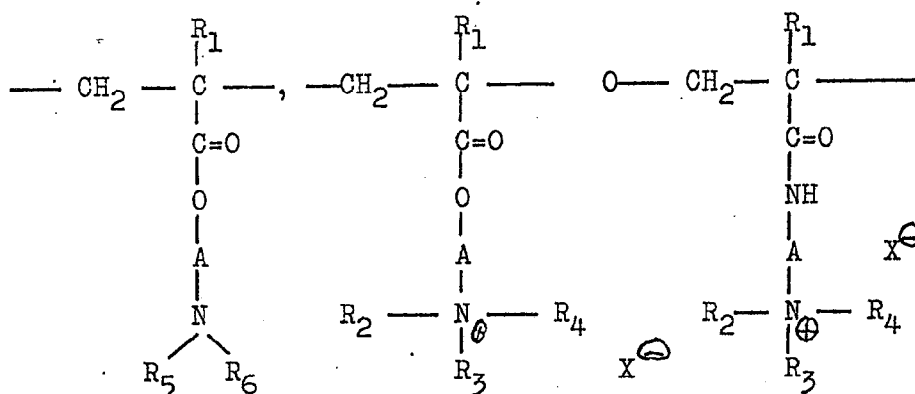
Los copolímeros pueden ser copolímeros de acrilamida o de diacetona-acrilamida, y monómeros que suministran en el copolímero obtenido las unidades que responden a la fórmula (2). Estos polímeros se presentan en forma de acetato, borato, bromuro, cloruro, citrato, tartrato, bisulfato, bisulfito, sulfato, fosfato o succinato.

Entre los polímeros de amonio cuaternario del tipo antes definido, los que se prefieren más particularmente son el homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio, vendido bajo la denominación MERQUAT 100, que tiene un peso molecular inferior a 100.000, y el copolímero de cloruro de dimetildialilamonio y acrilamida que tiene un peso molecular superior a 500.000, y vendido bajo la denominación MERQUAT 550, por la sociedad MERCK.

Estos polímeros cíclicos están descritos en la patente francesa 2.080.759 y su certificado de adición nº 2.190.406. Los homopolímeros y copolímeros de fórmulas (2) y (2') se pueden preparar como se describe en las patentes de los EE.UU. nº 2.926.161, 3.288.770 o 3.412.013, siendo incorporadas esas diferentes patentes a la presente descripción, como anterioridades.

(3) - Homopolímeros o copolímeros derivados de ácido acrílico o metacrílico y que comprenden como unidad:

25



30

donde  $R_1$  es H o  $CH_3$

A es un grupo alcoholilo lineal o ramificado, de 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo hidroxialcoholilo de 1 a 4 átomos de carbono,

5  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ , idénticos o diferentes, son un grupo alcoholilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o bencilo,

$R_5$  y  $R_6$ : H o alcoholilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono,

X designa halógeno, tal como cloro o bromo, o metosulfato.

10 El o los comonomeros utilizables pertenecen a la familia de:

- acrilamida,

- metilacrilamida,

- diacetona-acrilamida,

15 - acrilamida y metacrilamida sustituida en el nitrógeno con alcoholos inferiores,

- ésteres de alcoholos de los ácidos acrílicos y metacrílicos,

- vinilpirrolidona,

- ésteres vinílicos.

20 A título de ejemplo se pueden citar:

- el copolímero de acrilamida y metosulfato de  $\beta$ -metacrilóiloxietiltrimetilamonio, vendido bajo las denominaciones Reten 205, 210, 220 y 240 por la sociedad Hercules.

25 - los copolímeros de metacrilato de etilo, metacrilato de oleílo y metosulfato de  $\beta$ -metacrilóiloxidietilmetilamonio, referenciados bajo el nombre de Quaternium 38 en el Diccionario de ingredientes cosméticos.

30 - el copolímero de metacrilato de etilo, metacrilato de abietilo y metosulfato de  $\beta$ -metacrilóiloxidietilmetilamonio, referenciado bajo el nombre de Quaternium 37 en el

Diccionario de ingredientes cosméticos.

- el polímero de bromuro de  $\beta$ -metacrilóiloxietiltrimetilamonio referenciado bajo el nombre de Quaternium 49 en el Diccionario de ingredientes cosméticos.
- 5 - el copolímero de metosulfato de  $\beta$ -metacrilóiloxietiltrimetilamonio y metosulfato de  $\beta$ -metacrilóiloxiestearildimetilamonio, referenciado bajo el nombre de Quaternium 42 en el Diccionario de ingredientes cosméticos.
- el copolímero de aminoetilacrilato fosfato/acrilato vendido bajo la denominación Catrex por la sociedad National Starch Catrex tiene una viscosidad de 700 cps a 25°C en una solución acuosa al 18%, así como los compuestos descritos en la patente de los EE.UU. 3.372.149, incorporada como anterioridad,
- 10 - los copolímeros catiónicos injertados y reticulados que tienen un peso molecular de 10.000 a 1.000.000, y de preferencia de 15.000 a 500.000, resultantes de la copolimerización de :
  - a) al menos un monómero cosmético,
  - 20 b) metacrilato de dimetilaminoetilo,
  - c) polietilenglicol, y
  - d) un reticulador poliinsaturado,descritos en la patente francesa 2.189.434, incorporada como anterioridad.

25 El reticulante se toma del grupo constituido por: dimetacrilato de etilenglicol, ftalatos de dialilo, divinilbencenos, tetraaliloxietano y polialilsacarosas que tienen de 2 a 5 grupos alilo por mol de sacarosa.

30 El monómero cosmético puede ser de tipo muy variado, por ejemplo un éster vinílico de un ácido que ten-

ga de 2 a 18 átomos de carbono, un éster alílico o metalí-  
lico de un ácido que tenga de 2 a 18 átomos de carbono, un  
acrilato o metacrilato de un alcohol saturado que tenga de  
1 a 18 átomos de carbono, un éter alcoholvinílico con 2 a  
5 18 átomos de carbono en el radical alcohol, una olefina  
que tenga de 4 a 18 átomos de carbono, un derivado hetero-  
cíclico vinílico, un maleato de dialcohol o de N,N-dialco-  
hilaminoalcohol cuyos radicales alcohol tienen de 1 a 3  
átomos de carbono, o un anhídrido de ácido insaturado.

10 El polietilenglicol tiene un peso molecular com-  
prendido entre 200 y varios millones, y de preferencia en-  
tre 300 y 30.000.

Estos copolímeros injertados y reticulados están  
constituídos de preferencia:

15 a) por 3 a 95% en peso de al menos un monómero  
cosmético elegido del grupo constituído por: acetato de  
vinilo, propionato de vinilo, metacrilato de metilo, meta-  
crlato de estearilo, metacrilato de laurilo, éter etilvi-  
nílico, éter cetilvinílico, éter estearilvinílico, hexeno-  
20 -1, octadeceno, N-vinilpirrolidona y monomaleato de N,N-  
-dietilaminoetilo, anhídrido maleico y maleato de dietilo.

b) por 3 a 95% en peso de metacrilato de dime-  
tilaminoetilo,

25 c) por 2 a 50% en peso, y de preferencia 5 a 30%  
de polietilenglicol,

d) por 0,01 a 8% en peso de un reticulador según  
se ha definido antes, estando expresado el tanto por cien-  
to de reticulador en relación al peso total de a) + b) + c).


30 (4) - Los polímeros catiónicos elegidos del grupo formado  
por:

a) Polímeros de fórmula  $-A-Z-A-Z-$  (3) en la que A designa un radical que comprende dos funciones amina, y de preferencia  $-N\langle\text{hexágono}\rangle N-$ , y Z designa el símbolo B o B'; B y B', idénticos o diferentes, designan un radical bivalente que es un radical alcohileno de cadena rectilínea o ramificada, que comprende hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, no sustituido o sustituido con agrupaciones hidroxilo, y que puede comprender además átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre y 1 a 3 ciclos aromáticos y/o heterocíclicos, estando presentes los átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre en forma de agrupaciones éter o tioéter, sulfóxido, sulfona, sulfonio, amina, alcohilamina, alquilamina, bencilamina, óxido de amina, amonio cuaternario, amida, imida, alcohol éster y/o uretano; este polímero y su procedimiento de preparación están descritos en la patente francesa 2.162.025.

b) El polímero de fórmula  $-A-Z_1-A-Z_1-$  (4) en la que A designa un radical que comprende dos funciones amina, y de preferencia  $-N\langle\text{hexágono}\rangle N-$ , y  $Z_1$  designa el símbolo  $B_1$  o  $B'_1$  y significa al menos una vez el símbolo  $B'_1$ ;  $B_1$  designa un radical bivalente que es un radical alcohileno o hidroxialcohileno de cadena rectilínea o ramificada, que tiene hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal;  $B'_1$  es un radical bivalente que es un radical alcohileno de cadena rectilínea o ramificada que tiene hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, no sustituido o sustituido con uno o varios radicales hidroxilo, e interrumpido por uno o varios átomos de nitrógeno, estando sustituido el átomo de nitrógeno con una cadena alcohilada que tiene eventualmente de 1 a 4, y de preferencia 4, átomos de carbono,

interrumpida eventualmente por un átomo de oxígeno y que comprende obligatoriamente una o varias funciones hidroxilo y/o carboxilo.

c) El polímero de fórmula  $-A'-Z'-A'-Z'-$  (5)

5 en la que A' designa una mezcla de radicales  $-N$    $-$  y  $\begin{matrix} \text{N} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{COO}^- \end{matrix}$   $-$ , Z' designa B<sub>1</sub>, B, B' o B'<sub>1</sub> que tienen el sig-

nificado antes indicado.

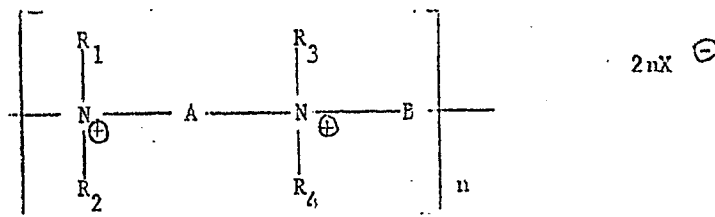
10. d) Las sales de amonio cuaternario y los productos de oxidación de los polímeros de fórmula (3) y (4), antes indicados en a) y b).

Los polímeros de fórmula (4) y de fórmula (5), y su procedimiento de preparación, están descritos en la  
15 solicitud de patente francesa 2.280.361.

Los polímeros de fórmula  $A-Z-A-Z-$  (3) y  $A-Z_1-A-Z_1-$  (4) se pueden preparar como se indica en la patente francesa 2.162.025.

Los polímeros más particularmente preferidos son  
20 el producto de policondensación de N,N'-bis-(epoxi-2,3-propil)-piperazina o de piperazino-bis-acrilamida y piperazina, como se describe en los ejemplos 1, 2 y 14 de la patente francesa 2.162.025, y los productos de policondensación de piperazina, diglicolamina y epiclorhidrina, o de piperazina,  
25 amino-2-metil-2-propanodiol-1,3 y epiclorhidrina, como se describe en los ejemplos 2, 3, 4, 5 y 6 de la solicitud de patente francesa nº 2.280.361, incorporada como anterioridad.

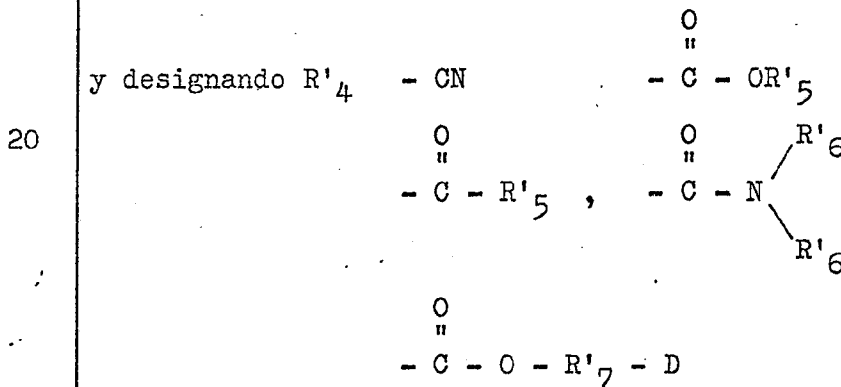
(5) - Los polímeros cuaternizados de fórmula:



- 5 - donde  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$ , iguales o diferentes, representan radicales alifáticos, alicíclicoso arilalifáticos que contienen como máximo 20 átomos de carbono, o radicales hidroxialifáticos inferiores,
- o bien  $R_1$  y  $R_2$  y  $R_3$  y  $R_4$ , juntos o por separado, constituyen con los átomos de nitrógeno a los que están unidos unos heterociclos que contienen eventualmente un segundo heteroátomo distinto del nitrógeno,
- o bien  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  representan una agrupación



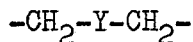
designando  $R'_3$  hidrógeno o alcoholo inferior



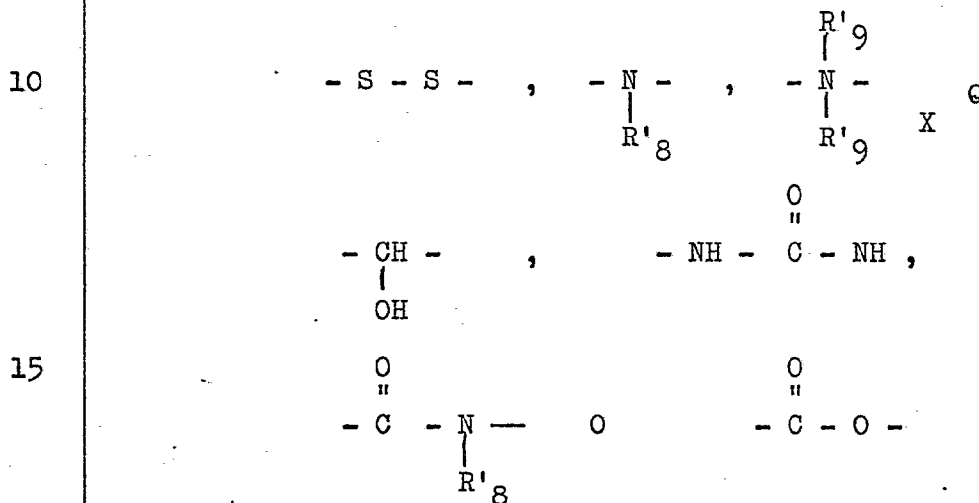
- 25 o bien 
$$\begin{array}{c} O \\ || \\ -C - NH - R'_7 - D \end{array}$$
- designando  $R'_5$  alcoholo inferior
- designando  $R'_6$  hidrógeno o alcoholo inferior
- designando  $R'_7$  alcoholeno
- 30 designando D una agrupación amonio cuaternario

- A y B pueden representar agrupaciones polimetilénicas que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, que pueden ser lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas, y que pueden contener intercalados en la cadena principal uno o varios ciclos aromáticos

o una o varias agrupaciones



designando Y O, S, SO, SO<sub>2</sub>



designando R'<sub>8</sub> hidrógeno o alcoholo inferior

designando R'<sub>9</sub> alcoholo inferior

20 o bien A y R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> forman con los dos átomos de nitrógeno a los que están unidos un ciclo de piperazina.

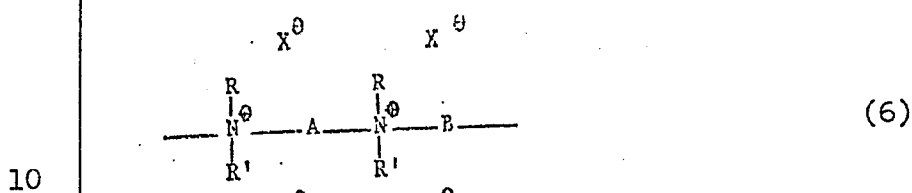
- X<sup>⊖</sup> es un anión derivado de un ácido mineral u orgánico  
- n es tal que el peso molecular esté comprendido entre 1.000 y 100.000.

25 Los polímeros de este tipo están descritos en particular en la patente francesa 2.320.330 y patentes de los EE.UU. 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002 y 2.271.378, incorporadas como anterioridades.

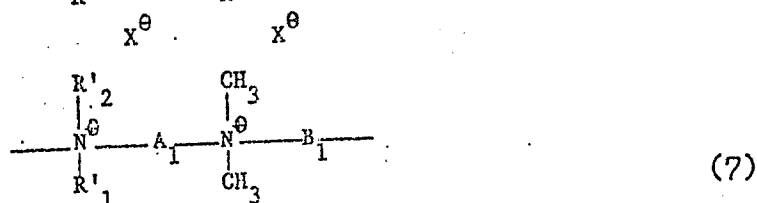
30 Otros polímeros de este tipo están descritos en

las patentes de los EE.UU. 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904 y 4.005.193, incorporadas en la presente descripción como anterioridades

Entre estos polímeros se pueden mencionar los polímeros cuaternizados a base de unidades recurrentes de fórmulas generales:



10



15

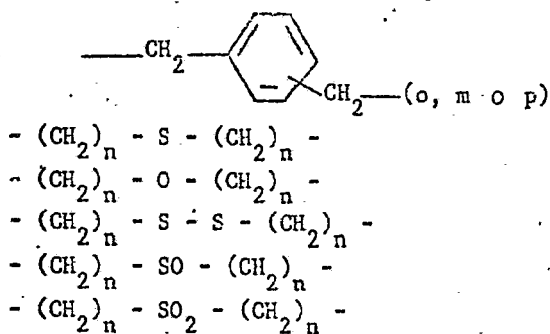
en las que:

$X^{\ominus}$  representa un anión derivado de un ácido mineral u orgánico; R es una agrupación alcohilo inferior o una agrupación  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ; R' es un radical alifático, un radical alicíclico o un radical arilalifático, conteniendo R' como máximo 20 átomos de carbono; R'<sub>2</sub> es un radical alifático que tiene como máximo 20 átomos de carbono; R'<sub>1</sub> es un radical alifático, un radical alicíclico o un radical arilalifático que contiene como máximo 20 y como mínimo 2 átomos de carbono, o bien los restos R y R', o en su caso R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub>, unidos a un mismo átomo de nitrógeno, constituyen con éste un ciclo que puede contener un segundo heteroátomo distinto del nitrógeno;

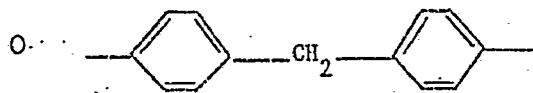
25

A representa una agrupación divalente que tiene una de las fórmulas siguientes:

5



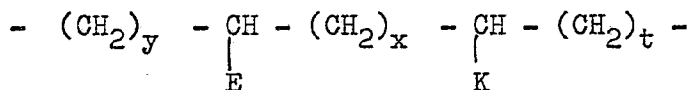
10



siendo n un número entero igual a 2 o 3;

A<sub>1</sub>, e igualmente A, representan una agrupación divalente de fórmula:

15



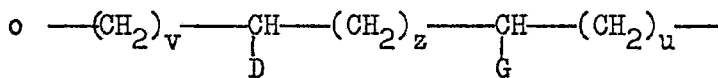
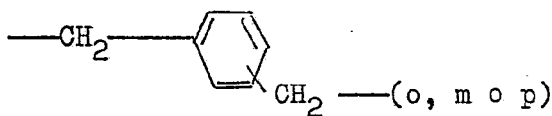
en la que x, y y t son números enteros que pueden variar de 0 a 11, y tales que la suma (x + y + t) es superior o igual a 0 e inferior a 18, y E y K representan un átomo de hidrógeno o un radical alifático que tiene menos de 18 átomos de carbono,

20

B y B<sub>1</sub> representan

- una agrupación divalente de fórmula:

25

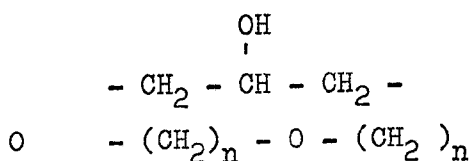


en la que D y G representan un átomo de hidrógeno o un radical alifático que tiene menos de 18 átomos de carbono,

30

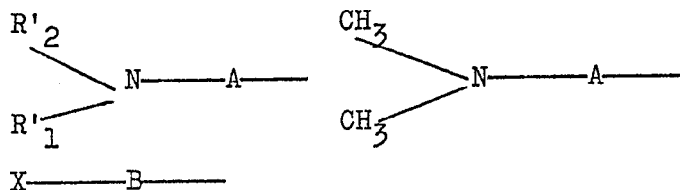
y v, z y u son números enteros que pueden variar de 0 a 11, pudiendo dos de ellos ser simultáneamente iguales a 0, tales que la suma (v + z + u) sea superior o igual a 1 e inferior a 18, y tales que la suma (v + z + u) sea superior a 1 cuando la suma (x + y + t) es igual a 0,

- una agrupación divalente de fórmula:



estando definido n como antes.

Los grupos terminales de los polímeros de fórmula 7 pueden ser del tipo



En las fórmulas generales 6 y 7, X<sup>⊖</sup> representa sobre todo un anión haluro (bromuro, yoduro o cloruro) o un anión derivado de otros ácidos minerales, tales como ácido fosfórico o ácido sulfúrico, etc, o aún un anión derivado de un ácido orgánico sulfónico o carboxílico, sobre todo un ácido alcanoico que tenga de 2 a 12 átomos de carbono (por ejemplo ácido fenilacético), ácido benzoico, ácido láctico, ácido cítrico o ácido para-toluensulfónico.

El sustituyente R representa de preferencia una agrupación alcohilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, cuando R', o en su caso R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub>, representan un radical alifático, se trata sobre todo de un radical alcohilo o cicloalcohol-alcohilo que tiene menos de 20 átomos de carbono, y que de preferencia no tiene más de 16 átomos de

carbono, y en particular de 1 a 8 átomos de carbono.

Cuando R', o en su caso R'<sub>1</sub>, representan un radical alicíclico, se trata sobre todo de un radical cicloalcohilo con 5 o 6 eslabones.

5 Cuando R', o en su caso R'<sub>1</sub>, representan un radical arilalifático, se trata sobre todo de un radical aralcohilo tal como un radical fenilalcohilo cuya agrupación alcohilo comprende de preferencia de 1 a 3 átomos de carbono; cuando dos restos R y R', o R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub>, unidos a  
10 un mismo átomo de nitrógeno, constituyen con éste un ciclo, R y R' o R'<sub>1</sub> y R'<sub>2</sub> pueden representar juntos, sobre todo, un radical polimetileno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, y el ciclo puede comprender un segundo heteroátomo, por ejemplo de oxígeno o azufre, y en particular puede re-  
15 presentar el radical  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ .

R'<sub>1</sub> es de preferencia un radical alcohilo que tiene 2 a 18 átomos de carbono, y sobre todo 2 a 16 átomos de carbono, un radical bencilo o un radical ciclohexilo.

Entre los polímeros de fórmula (7) se citarán  
20 más en particular aquellos para los que R'<sub>1</sub> es un radical etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, hexadecilo, ciclohexilo o bencilo; A<sub>1</sub> es un radical polimetileno que tiene 3, 5, 6, 8, 9 o 10 átomos de carbono, eventualmente ramificado por uno o dos sustituyentes alcohilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono; y B<sub>1</sub> es un  
25 radical o- o p-xililideno, o B<sub>1</sub> es un radical polimetileno que tiene 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono, eventualmente ramificado por uno o dos sustituyentes alcohilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, y de preferencia  $-CH_2-CHOH-CH_2-$ .

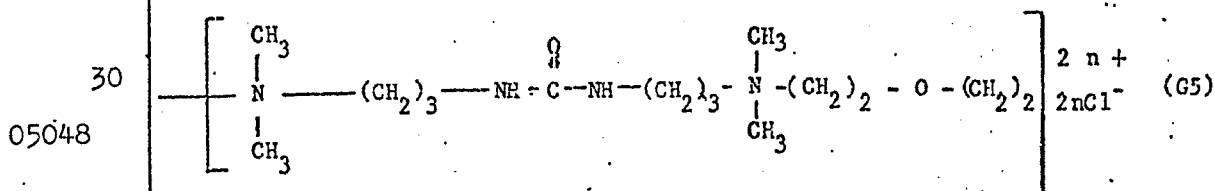
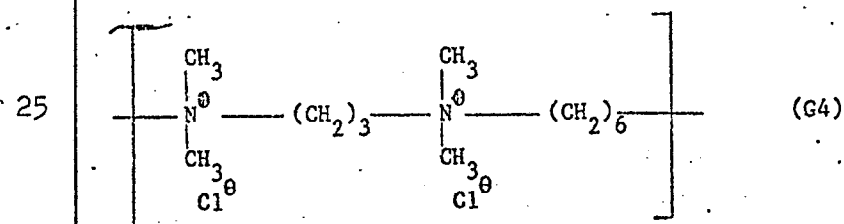
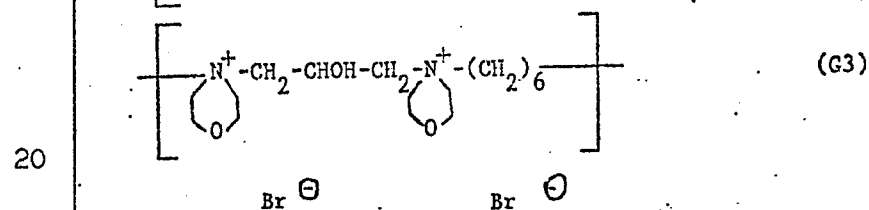
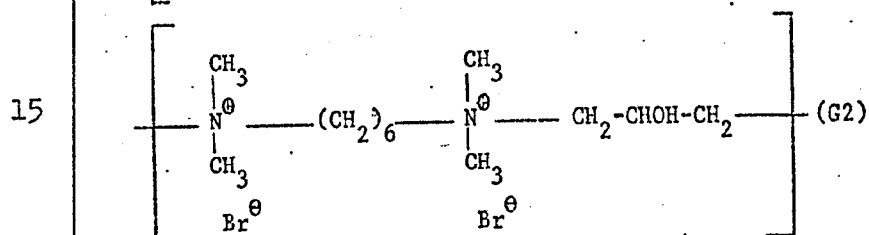
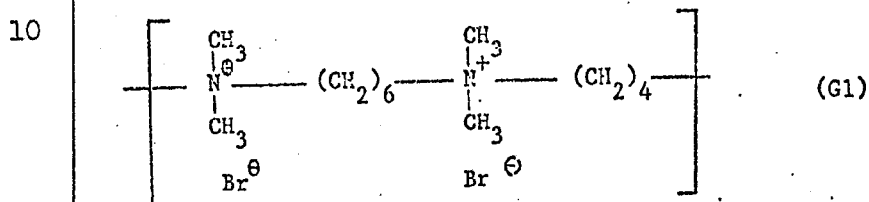
30

La invención se extiende a la utilización cosmé-

tica de los polímeros de fórmula 6 o 7, en los que las agrupaciones A, B, R o R', A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, R' y R'<sub>2</sub> tienen varios valores diferentes en un mismo polímero 6 o 7.

Tales polímeros están descritos, en particular, en las solicitudes de patente francesa de la firma solicitante, nº 2.270.846, 76/20261, incorporadas en la presente descripción como anterioridades.

Los polímeros preferidos son los que comprenden las unidades siguientes:

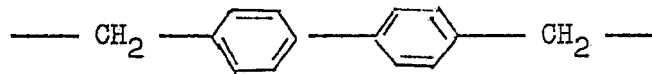


siendo n igual a aproximadamente 6.

El poli(cloruro de dimetilbutenilamonio)- $\alpha$ -w-bis(cloruro de trietanolamonio), vendido bajo la denominación ONAMER M por la sociedad ONYX Chemical Co.

5 Otros polímeros de este tipo, y que pueden ser utilizados en la práctica de la invención, son los descritos en la solicitud de patente francesa 2.336.434, y en particular los que responden a la fórmula antes mencionada en la que B designa una agrupación:

10

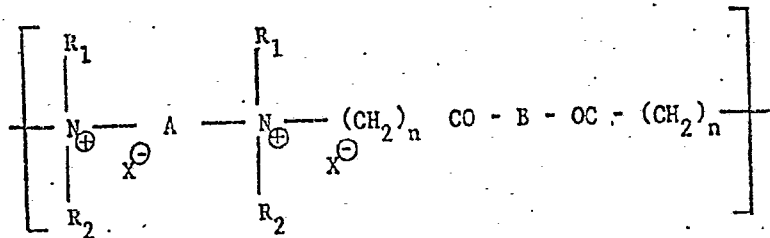


15

También hay polímeros de este tipo descritos en las patentes de los EE.UU. 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 y 4.027.020, incorporadas como anterioridades.

Se pueden utilizar igualmente según la invención polímeros de tipo ioneno, antes citado, y que responden a la fórmula:

20



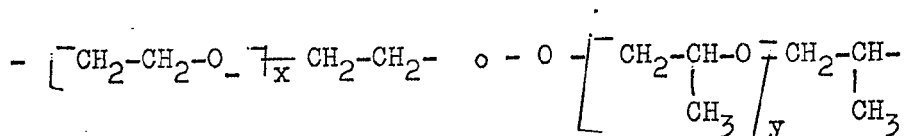
en la que:

25

A designa un radical alcohileno o hidroxialcohileno lineal o ramificado, saturado o insaturado;

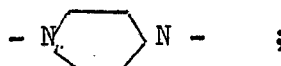
B designa:

- (a) un resto de glicol de fórmula  $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ , donde Z designa un radical hidrocarburo lineal o ramificado, o una agrupación que responde a las fórmulas:



donde  $x$  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 de fórmula:



(c) un resto de diamina bis-primaria de fórmula:

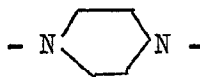


donde Y designa un radical hidrocarburo lineal o ramificado, o el radical bivalente  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ;

(d) una agrupación ureileno de fórmula  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ;

$R_1$  designa un radical alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

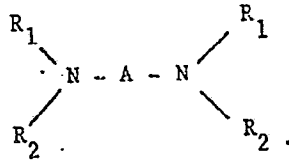
$R_2$  designa un radical hidrocarburo lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono; los radicales  $R_2$  pueden designar igualmente agrupaciones metileno unidas entre ellas, y formando con A, cuando A designa un radical etileno, y los dos átomos de nitrógeno, un radical bivalente derivado de la piperazina, que responde a la fórmula:



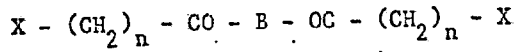
$X^\ominus$  designa un haluro, y en particular bromuro o cloruro,  $n$  designa el número 1, o un número entero de 3 a 10.

Estos polímeros se preparan siguiendo procedimientos conocidos por sí mismos, por policondensación de una

diamina bis-terciaria, de fórmula:

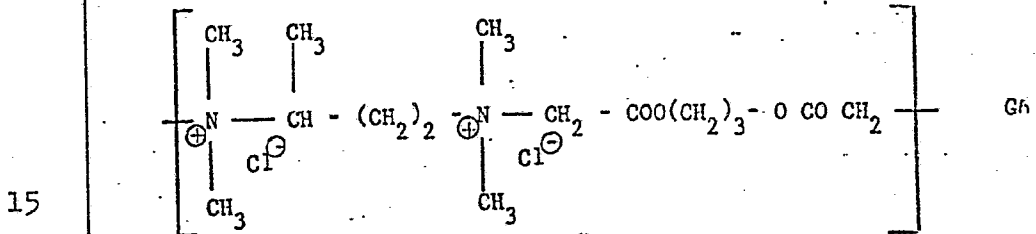


5 con un compuesto bis-halo-arilado de fórmula:

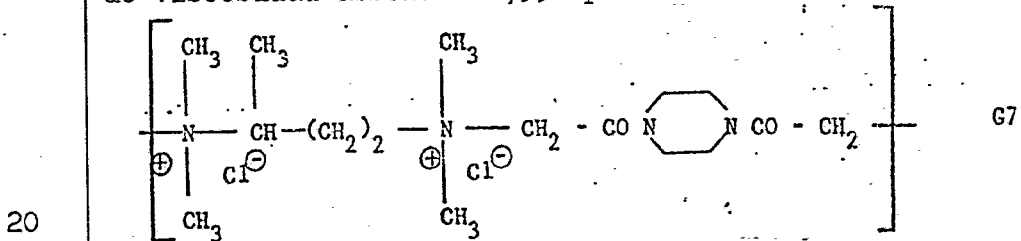


teniendo los diferentes sustituyentes los mismos significados que se han mencionado antes.

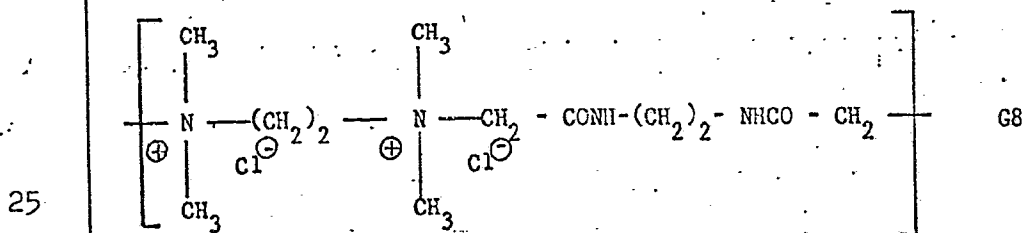
Entre estos polímeros, los más particularmente  
10 preferidos son los que comprenden las unidades siguientes, que han sido preparados por policondensación:



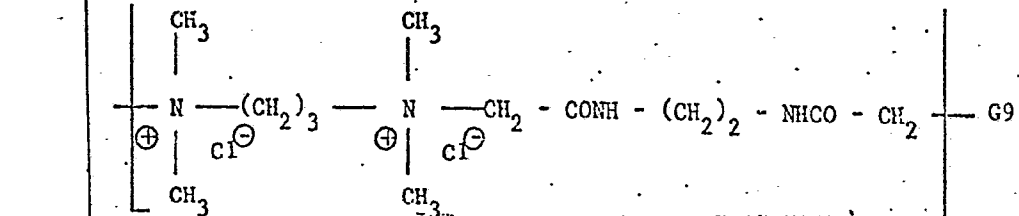
de viscosidad absoluta 0,99 cps



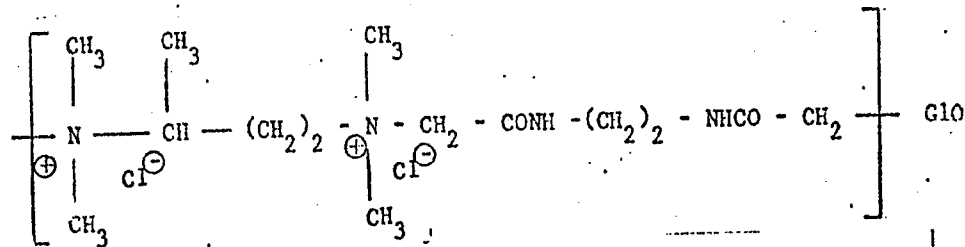
de viscosidad absoluta 1,62 cps



de viscosidad absoluta 1,39 cps

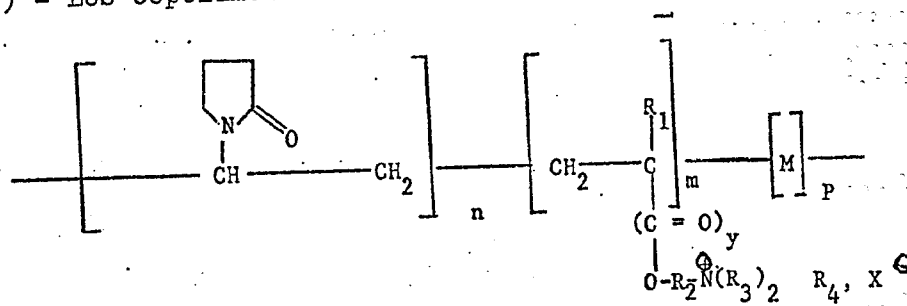


de viscosidad absoluta 1,94 cps




5 de viscosidad absoluta 1,73 cps.

(6) - Los copolímeros de vinilpirrolidona de fórmula:



10

15 en la que n está comprendido entre 20 y 99, y de preferen-  
cia entre 40 y 90% en moles, y m está comprendido entre 1  
y 80, y de preferencia entre 5 y 40% en moles; p represen-  
ta 0 a 50% en moles, y n + m + p = 100; R<sub>1</sub> representa H  
o CH<sub>3</sub>; y designa 0 o 1; R<sub>2</sub> es -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>- o C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>, don-  
de x = 2 a 18; R<sub>3</sub> representa CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o ; R<sub>4</sub>

20 designa CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X<sup>⊖</sup> se elige entre Cl, Br, I, 1/2 SO<sub>4</sub>,  
HSO<sub>4</sub> o CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>; y M es una unidad monómera resultante de  
la heteropolimerización utilizando un monómero vinílico  
copolimerizable que se desee. Los polímeros se pueden pre-  
parar según el procedimiento descrito en la patente fran-  
25 cesa 2.077.143, incorporada como anterioridad.

Los copolímeros preferidos tienen un peso molecu-  
lar comprendido entre aproximadamente 100.000 y 1.000.000,  
tales como los productos comerciales "Gafquat 734" y  
"Gafquat 755", de "GAF CORPORATION", de Nueva York.

30

(7) - Las poliamino-amidas (A) según se describen a conti-

nuación.

(8) - Las poliamino-amidas reticuladas, alcoholadas o no, elegidas del grupo formado por al menos un polímero reticulado soluble en agua, obtenido por reticulación de una poliamino-poliamida (A) preparada por policondensación de un compuesto ácido con una poliamina. El compuesto ácido se elige entre (i) ácidos orgánicos dicarboxílicos, (ii) ácidos alifáticos mono- y dicarboxílicos con doble enlace etilénico, (iii) ésteres de los ácidos antes citados, de preferencia con alcoholes inferiores que tienen de 1 a 6 átomos de carbono; (iv) mezclas de estos compuestos. La poliamina se elige entre las polialcoholen-poliaminas bis-primarias y mono- o di-secundarias. Se puede reemplazar 0 a 40% en moles de esta poliamina por una amina bis-primaria, de preferencia etilendiamina, o por una amina bis-secundaria, de preferencia piperazina, y 0 a 20% en moles se puede reemplazar por hexametilendiamina. La reticulación se realiza mediante un agente reticulador (B), elegido entre epihalohidrinatas, diepóxidos, dianhidridos, anhídridos no saturados, derivados bis-insaturados; la reticulación está caracterizada por el hecho de que se realiza mediante 0,025 a 0,35 moles de agente reticulador por agrupación amina de la poliamino-poliamida (A), y en general de 0,025 a aproximadamente 0,2, y en particular de 0,025 a aproximadamente 0,1 moles de agente reticulador por agrupación amina de la poliamino-poliamida (A).

Este polímero reticulado es perfectamente soluble en agua al 10%, sin formación de gel; la viscosidad de una solución al 10% en agua, a 25°C, es superior a 3 centipoises, y habitualmente está comprendida entre 3 y 200 centi-

poises.

Los ácidos utilizables para la preparación de la poliamino-poliámida (A) se eligen entre:

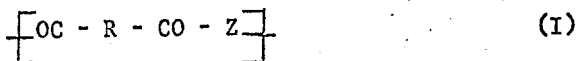
- 5 - ácidos orgánicos dicarboxílicos saturados que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, por ejemplo ácidos adípicos, trimetil-2,2,4- y -2,4,4-adípico, tereftálicos, ácidos alifáticos mono- y dicarboxílicos con doble enlace etilénico, por ejemplo ácidos acrílico, metacrílico e itacónico.

10 Se pueden utilizar igualmente los ésteres de los ácidos antes citados, o mezclas de dos o varios ácidos carboxílicos, o de sus ésteres.

Las poliaminas utilizables para la preparación de las poliamino-poliámidas (A) se eligen entre polialcohi-  
15 len-poliaminas bis-primarias o mono- o di-secundarias, por ejemplo dietilentriamina, dipropilentriamina, trietilentetramina y sus emzclas.

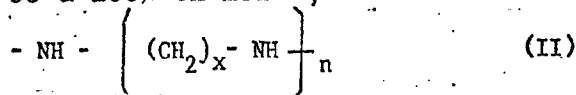
Se utiliza de preferencia una cantidad de ácido dicarboxílico y de aminas en proporciones equimoleculares, en relación a las agrupaciones amina primaria de las polialcohilén-poliaminas.

La constitución de las poliamino amidas preferidas (A) se puede representar por la fórmula general (I)



25 donde R representa un radical bivalente que se deriva del ácido utilizado, o del producto de adición del ácido con la amina bis-primaria o bis-secundaria. Z representa:


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



30 donde  $x = 2$  y  $n = 2$  o  $3$ , o bien

$x = 3$  y  $n = 2$

derivándose este radical de dietilentriamina, trietilentetramina o dipropilentriamina;

2) en proporciones de 0 a 40% en moles, el radical (II) anterior, en el que  $x = 2$  y  $n = 1$ , y que se deriva de etilendiamina, o el radical  $-N$    $-N-$ , que se deriva de piperazina;

3) en proporciones de 0 a 20% en moles, el radical  $-NH-(CH_2)_6-NH-$ , que se deriva de hexametilendiamina.

La preparación de las poliamino-amidas (A) está descrita más en detalle en la solicitud de patente francesa n.º 2.252.840.

Las poliamino-poliámidas así obtenidas se reticulán luego por adición de un agente reticulador. Se utiliza como agente reticulador un compuesto bifuncional elegido entre (a) epihalohidrinás, por ejemplo epiclorhidrina; (b) diepóxidos, por ejemplo éter diglicidílico, N,N'-bis-epoxipropilpiperazina; (c) dianhidridos, por ejemplo dianhidrido del ácido butanotetracarboxílico, dianhidrido de ácido piromelítico; (d) derivados bis-insaturados, por ejemplo divinilsulfona, metilén-bis-acrilamida.

Las reacciones de reticulación se realizan entre 20°C, a partir de soluciones acuosas de 20 a 30% de poliamino-poliámida a las que se añade el agente reticulador por fracciones muy pequeñas, hasta obtener un aumento importante de la viscosidad, pero de todas formas sin alcanzar el gel, que ya no se solubilizaría en agua. Entonces se ajusta rápidamente la concentración al 10%, por adición de agua, y eventualmente se enfría el medio de reacción.

Las agrupaciones amina secundaria de las poliamino-amidas reticuladas pueden estar alcoholadas.

Se puede utilizar como agente de alcoholación: un epóxido, por ejemplo glicidol, óxido de etileno, óxido de propileno; o un compuesto con doble enlace etilénico, por ejemplo acrilamida.

5 La alcoholación de las poliamino-amidas reticuladas se realiza en solución acuosa, a concentración de 10 a 30%, a una temperatura comprendida entre 10 y 95°C. La proporción de alcoholación, en relación a la basicidad total, varía entre 0 y 80%.

10 Las poliamino-amidas reticuladas, y eventualmente alcoholadas, no comprenden agrupaciones reactivas y no tienen propiedades alcoholantes, y son químicamente estables.

15 Entre los polímeros poliamino-amidas (A) y los polímeros poliamino-amidas (A) reticulados y eventualmente alcoholados que se prefieren figuran los polímeros siguientes:

20 El polímero denominado K I, resultante de la policondensación de cantidades equimolares de ácido adípico y dietilentriamina.

El polímero denominado K Ia, resultante de la reticulación del polímero K I con epíclorhidrina (11 moles de epíclorhidrina por 100 agrupaciones amina).

25 El polímero reticulado denominado K Ib, resultante de la reticulación del polímero K I con metilén-bis-acrilamida (12,1 moles de metilén-bis-acrilamida por 100 agrupaciones amina de la poliamino-poliámida).

30 El polímero denominado K Ic, resultante de la reticulación del polímero K I con N,N'-bis-epoxipropilpiperazina (7,3 moles de reticulador por 100 agrupaciones amina

de la poliamino-amida).

El polímero denominado K Id, resultante de la reticulación del polímero K I con divinilsulfona (13,9 moles de reticulador por 100 agrupaciones amina de la poliamino-amida).

El polímero denominado K Ie, resultante de la reticulación del polímero K I con la bis-acrilamida de la piperazina.

El polímero denominado K II, resultante de la policondensación de 3 moles de ácido adípico con una mol de piperazina y 2 moles de dietilentriamina.

El polímero denominado K IIa, resultante de la reticulación del polímero K II con epiclorhidrina (15,2 moles de reticulador por 100 agrupaciones amina de la poliamino-amida).

El polímero denominado K III, resultante de la policondensación de cantidades equimolares de ácido adípico y trietilentetramina.

El polímero denominado K IIIa, resultante de la reticulación del polímero K III con epiclorhidrina ( 7,8 moles de reticulador por 100 agrupaciones amina de la poliamino-amida).

El polímero denominado K IIIb, resultante de la reticulación del polímero K III con metilen-bis-acrilamida ( 3,4 moles de reticulador por 100 agrupaciones amina de la poliamino-amida).

El polímero denominado K IV, resultante de la policondensación del producto de reacción de 2 moles de itaconato de metilo y 1 mol de etilendiamina con dietilentriamina.

30

05048

El polímero denominado K IVa, resultante de la reticulación del polímero K IV con epíclorhidrina (22 moles de epíclorhidrina por 100 agrupaciones amina de la poli-amino-amida).

5 El polímero denominado K IVb, resultante de la reticulación del polímero K IV con metilén-bis-acrilamida (16 moles de reticulador por 100 agrupaciones amina de la poli-amino-amida).

10 El polímero denominado K V, resultante de la policondensación de una mezcla de 2 moles de acrilato de metilo y 1 mol de etilendiamina con dietilentriamina.

El polímero denominado K Va, resultante de la reticulación del polímero K V con epíclorhidrina.

15 El polímero denominado K VI, resultante de la policondensación de una mezcla de 2 moles de metacrilato de metilo y 1 mol de etilendiamina con dietilentriamina.

20 El polímero denominado K VIa, resultante de la reticulación del polímero K VI con metilén-bis-acrilamida (21,4 moles de reticulador por 100 agrupaciones amina de la poli-amino-amida).

El polímero K VII, resultante de la alcoholación con glicidol del polímero K Ia.

El polímero denominado K VIII, resultante de la alcoholación con acrilamida del polímero K Ia.

25 La preparación de todos estos polímeros está descrita en la solicitud de patente francesa n<sup>o</sup> 2.252.840, incorporada como anterioridad.

30 (9) - Las poli-amino-amidas reticuladas solubles en agua, obtenidas por reticulación de una poli-amino-amida (A, antes descrita) mediante un agente reticulador elegido del

grupo formado por:

- (I) compuestos elegidos del grupo formado por (1) bis-halohidrininas, (2) bis-azetidinio, (3) bis-haloacilos de diaminas, y (4) bis-haluros de alcoholito;
- 5 (II) oligómeros obtenidos por reacción de un compuesto (a) elegido del grupo formado por (1) bis-halohidrininas, (2) bis-azetidinio, (3) bis-haloacilos de diaminas, (4) bis-haluros de alcoholito, (5) epihalohidrininas, (6) diepóxidos, y (7) derivados bis-insaturados, con un
- 10 compuesto (b) que es un compuesto bifuncional reactivo respecto al compuesto (a);
- (III) el producto de cuaternización de un compuesto elegido del grupo formado por los compuestos (a) y los oligómeros (II), y que comprende una o varias agrupaciones
- 15 amina terciaria susceptible de alcoholación total o parcialmente con un agente alcoholador (c), elegido de preferencia del grupo formado por cloruros, bromuros, yoduros, sulfatos, mesilatos y tosilatos de metilo o etilo, cloruro o bromuro de bencilo, óxido de
- 20 etileno, óxido de propileno y glicidol, siendo realizada la reticulación mediante 0,025 a 0,35 moles, en particular de 0,025 a 0,2 moles, y más en particular de 0,025 a 0,1 moles, de agente reticulador por agrupación amina de la poliamino-amida.

25 Las bis-halohidrininas se obtienen por reacción de una epihalohidrina, como epiclorhidrina o epibromhidrina, con compuestos bifuncionales como bis-aminas secundarias, aminas primarias, dioles, bis-fenoles o bis-mercaptanos.

Pueden ser intermedios directos para la preparación de los bis-epóxidos, pero, a la inversa, se pueden

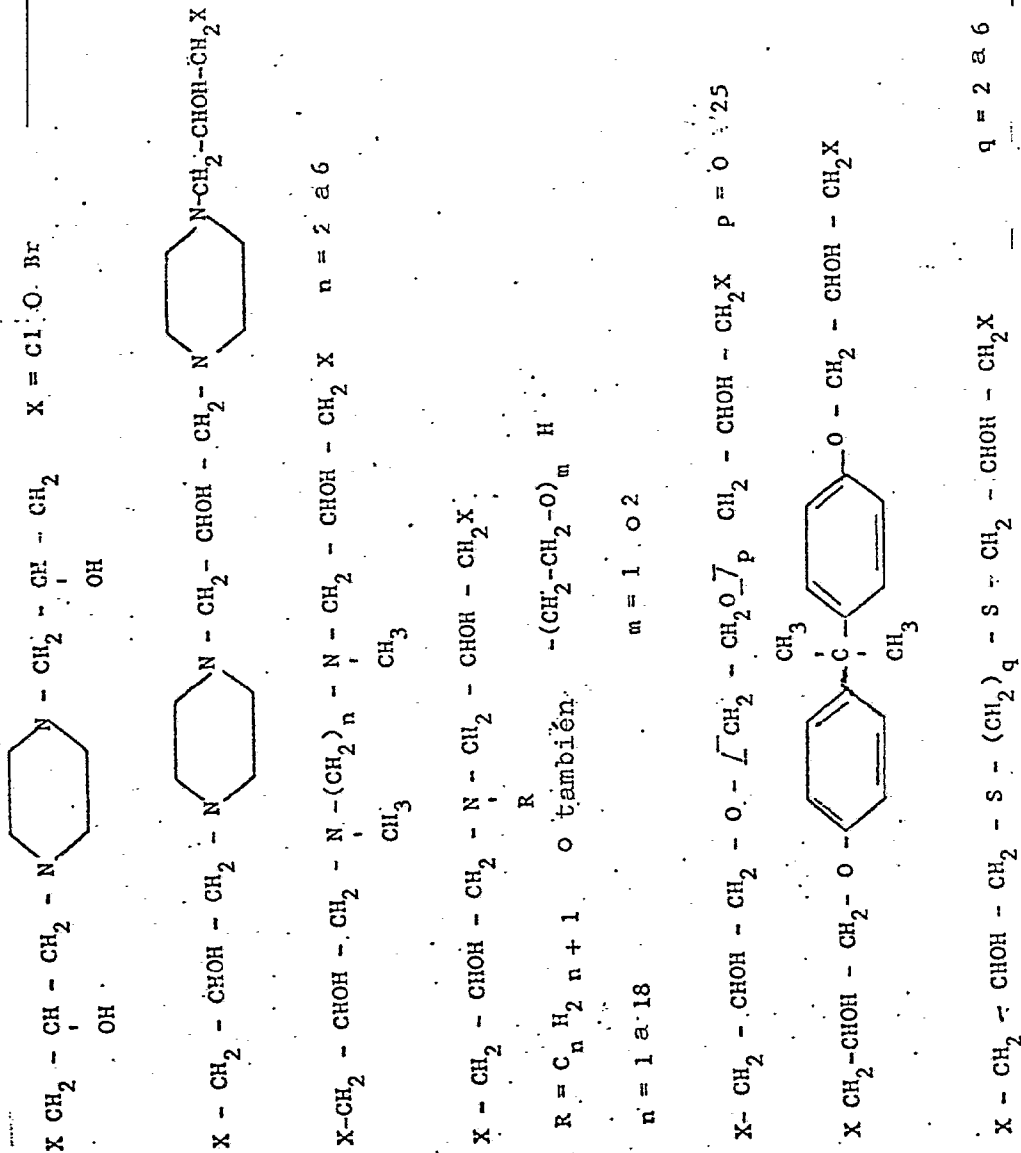
30

derivar de ellos por apertura del ciclo oxiránico con un hidrácido, como el ácido clorhídrico o bromhídrico.

5 En los dos casos, el átomo de halógeno puede estar unido al último o penúltimo átomo de carbono, sin que su posición sea perjudicial para la reactividad del reticulado o para las propiedades del producto final.

A título de ejemplos se pueden citar las dihalohidrinas siguientes:

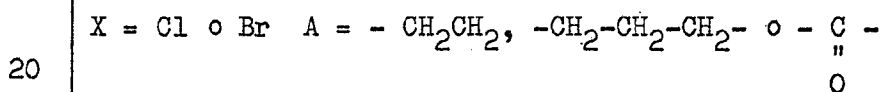
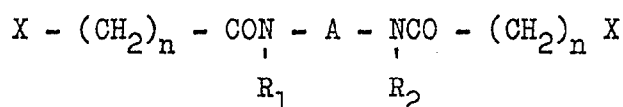
05048



Los compuestos de bis-azetidinio se derivan de las N,N-dialcohol-halógeno-hidroxi-propilaminas por ciclización. Sin embargo, la ciclización puede ser difícil para ciertas aminas con impedimento estérico.

5 Como la reactividad de las agrupaciones azetidinio es poco diferente de la de las agrupaciones epihalohidrina, se podrán utilizar para los fines de la invención los compuestos, derivados de las bis-halohidrininas, para los que las unidades halohidrina están unidos al resto de la molécula por agrupaciones nitrógeno terciario, y que comprenden dos agrupaciones azetidinio o una agrupación azetidinio y una agrupación halohidrina.

10 Los bis-haloacilos de diaminas utilizables como reticuladores pueden estar representados por la fórmula siguiente:



n designa un número comprendido entre 1 y 10

$R_1 = R_2 = H$ , o  $R_1$  y  $R_2$  pueden estar unidos entre ellos, y designar juntos el radical etileno. Cuando  $A = -\underset{\substack{|| \\ O}}{C}-$ ,  $R_1 = R_2 = H$ .

25 Son particularmente interesantes para los fines de la invención los bis-cloroacetilos o bis-bromoundecanoílos de etilendiamina o piperazina.

Los bis-haluros de alcoholilo utilizables según la invención pueden estar representados por la fórmula general siguiente:



lizan entre 0 y 90°C, en agua o un disolvente como metanol, etanol, isopropanol, t-butanol, alcoxietales, acetona, benceno, tolueno, dimetilformamida o cloroformo.

Las agrupaciones amina secundaria de los anteriores polímeros poliamino-amidas reticulados pueden estar alcoholadas, lo que aumenta su solubilidad en agua.

Se puede utilizar como agente alcoholador:

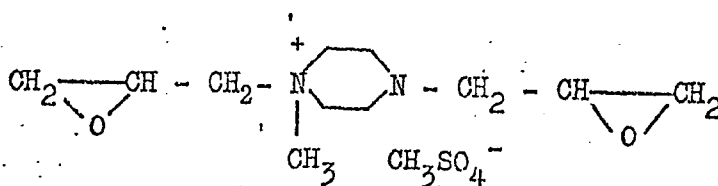
- (1) un epóxido, por ejemplo glicidol, óxido de etileno, óxido de propileno;
- (2) un compuesto con doble enlace etilénico, por ejemplo acrilamida.

La alcoholación de las poliamino-amidas reticuladas se realiza en solución acuosa, a concentración de 10 a 30%, a una temperatura comprendida entre 10 y 95°C.

Entre los reticuladores y los polímeros reticulados preferidos, elegidos entre los antes descritos, se pueden enumerar los siguientes:

Reticulador R Ia

Este reticulador, de fórmula:



se prepara como se indica a continuación:

A 236 g de solución clorofórmica que contiene 57,2 g (0,289 moles) de bis(epoxipropil)piperazina se añaden en una hora 36,4 g (0,289 moles) de sulfato de dimetilo, manteniendo el medio de reacción bajo agitación a 30°C.

El derivado cuaternizado se precipita luego de su solución en un gran exceso de éter. Tras secado, se re



ja tras varias horas a temperatura ambiente. La pasta se disuelve en caliente, en dimetilformamida. En frío, la solución deja cristales blancos de punto de fusión 205°C, y cuyo índice de epóxido es de 4,25 meq/g.

5                    Polímero KA IIb

Este polímero se obtiene por reticulación del polímero K I con un reticulador R IIIa, según se indica en la continuación:

10                    A 476 g de solución acuosa que contiene 95,2 g (0,557 eq de amina) de poliamino-amida K I, se añaden a temperatura ambiente 20 g (0,0425 moles) del reticulador preparado antes. La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación a 90°C durante 1 hora, y luego se vuelve a llevar la solución a 10% de materia activa, por adición de  
15                    656 g de agua.

La solución es límpida, de color amarillo-verde. La viscosidad, medida a 25°C, es de 0,27 p a 87,93 seg<sup>-1</sup>.

Reticulador R IIIa

20                    Es un reticulador oligómero bis-insaturado, obtenido a partir de bis-acrilamida de piperazina y piperazina, en proporciones molares de 3/2, de la manera siguiente:  
te:

25                    A 380 g de solución acuosa que contiene 194 g de bis-acrilamida (1 mol) se añaden en una hora, entre 10 y 15°C, 223 g de solución acuosa que contiene 56,8 g (0,66 moles) de piperazina. Luego se abandona el medio de reacción 24 horas a temperatura ambiente. La solución se enturbia y espesa. Se aclara por calentamiento, y luego se vierte gota a gota en 5 litros de acetona. El reticulador  
30                    precipita. Tras filtración y secado se recoge un sólido

blanco cuyo extracto seco es de 80%.

Polímero KA IIIb

Este polímero se obtiene por reticulación del polímero K I con el reticulador R IIIa, de la manera siguiente:

5

A 370 g de solución acuosa que contiene 111 g (0,649 eq de amina) de poliamino-amida K I se añaden, a temperatura ambiente, 50 g del reticulador preparado antes, y luego se lleva la temperatura del medio de reacción a 90°C. Tras 30 minutos gelifica el medio. Se vuelve a llevar rápidamente la solución a 10% de extracto seco, por adición de 1050 g de agua.

10

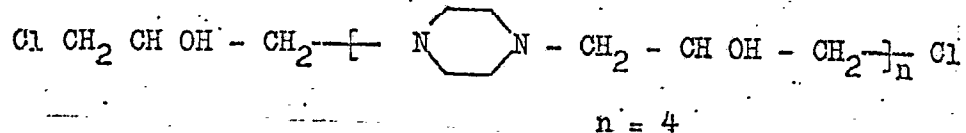
Se obtiene una solución límpida, amarilla-verde, cuya viscosidad, medida a 25°C, es igual a 5,8 centipoises.

15

Reticulador R IVa

Reticulador oligómero de bis-halohidrina, preparado a partir de epiclorhidrina y piperazina en proporciones molares de 5/4 y que tiene la fórmula:

20



Este reticulador se prepara de la manera siguiente:

25

A 541 g de solución acuosa que contiene 69,4 g (0,806 moles) de piperazina se añaden durante una hora, sin pasar de 20°C, 92,5 g (1 mol) de epiclorhidrina. Se sigue manteniendo el medio de reacción una hora bajo agitación a 20°C, y luego, a la misma temperatura, se añaden 60 g (0,6 moles) de sosa al 40% en una hora.

30

Polímero KA IVb



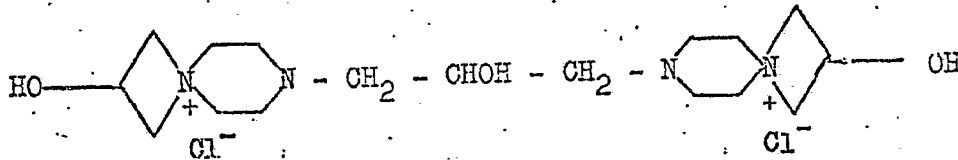
A 327,7 g de solución acuosa que contiene 65,5 g (0,383 equivalentes de amina) de poliamino-amida K I se añaden, a temperatura ambiente, 155 g de solución acuosa que contiene 47,25 g de reticulador preparado antes. Tras 4 horas de calentamiento a 85°C, el medio de reacción gelifica.

Por adición rápida de 645 g de agua se obtiene una solución límpida con 10% de materia activa. La viscosidad, medida a 25°C, es de 0,47 poises a 67,18 seg<sup>-1</sup>.

10

Reticulador R VIa

Este reticulador de bis-azetidinio, de fórmula:



15

se prepara como se indica a continuación:

A 50 g (0,212 moles) de bis-piperazino-1,3-propanol-2, preparado por adición de epíclorhidrina a piperazina, según el ejemplo 15 de la solicitud de patente francesa n.º 7242279 de 29 de noviembre de 1972, disueltos en 100 g de alcohol absoluto, se añaden entre 0 y 5°C 43,5 g (0,47 moles) de epíclorhidrina. El medio de reacción se abandona 24 horas a 0°C, y luego el reticulador se precipita de su solución en gran exceso de éter. Se aísla un sólido blanco que presenta un punto de ablandamiento hacia 120°C.

25

Polímero KA VIb

Este polímero se obtiene por reticulación del polímero K I con el reticulador R VIa, de la manera siguiente:

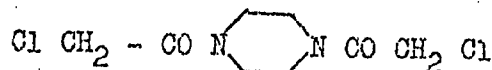
30

A 386 g de solución acuosa que contiene 77,2 g

(0,452 equivalentes de amina) de poliamino-amida N I se añaden, a temperatura ambiente, 15,4 g (0,036 moles) de reticulador R VIa. Tras 2 h 30 min. de calentamiento a 90°C el medio gelifica. Por adición rápida de 525 g de agua se obtiene una solución límpida con 10% de materia activa. La viscosidad, medida a 25°C, es de 0,7 poises a 67,18 seg<sup>-1</sup>.

#### Reticulados R VIIa

Este reticulador de bis-(cloroacetil)piperazina, de fórmula:



se prepara por condensación de 2 moléculas de cloruro de cloroacetilo con una molécula de piperazina, en presencia de hidróxido sódico o de metilato sódico.

#### Polímero K VIIb

Este polímero se obtiene por reticulación del polímero K I con el reticulador R VIIa, de la manera siguiente:

A 1000 g de solución acuosa que contiene 200 g (1,170 eq de amina) de la poliamino-amida K I se añaden, a temperatura ambiente, 24 g (0,1 moles) de bis-(cloroacetil)piperazina, y luego se lleva la temperatura del medio de reacción a 90°C. Tras 30 minutos de calentamiento se observa una gelificación del medio.

Se añaden rápidamente 1216 g de agua y se sigue el calentamiento a 80°C durante una hora. Se obtiene una solución límpida con 10% de materia activa, cuya viscosidad, medida a 25°C, es de 0,29 poises a 88,41 seg<sup>-1</sup>.

#### Reticulador R VIIIa

Este reticulador de bis-(1,1-bromoundecanoil)piperazina, de fórmula:



se prepara por condensación de 2 moles de bromuro de bromoundecanoilo con una mol de piperazina, en presencia de hidróxido sódico o metilato sódico.

5

Polímero KA VIIIb

Este polímero se obtiene por condensación del polímero K I con el reticulador R VIIIa, de la manera siguiente:

10

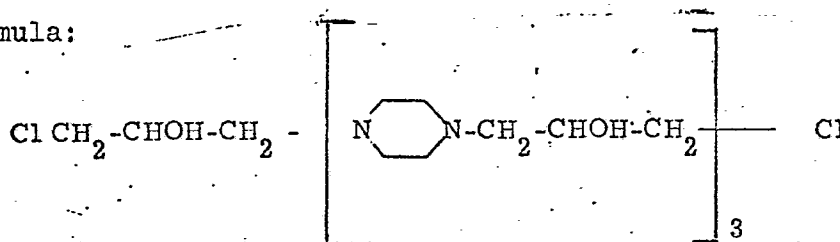
A 113,3 g de solución acuosa que contiene 56,7 g (0,33 eq de amina) de poliamino-amida K I se añaden, a temperatura ambiente, 60 g de una solución isopropanólica que contiene 10 g (0,017 moles) de bis-(1,1-bromoundecanoil)piperazina. El medio de reacción se calienta 2 h 30 min. a reflujo del disolvente. Luego se destila el isopropanol, añadiendo agua, hasta obtención de una solución acuosa de resina con 10% de materia activa. La solución es ligeramente opalescente, y su viscosidad, medida a 25°C, es de 0,052 poises a 87,93 seg<sup>-1</sup>.

15

Reticulador R IXa

20

Este reticulador oligómero estadístico de fórmula:



25

se prepara a partir de epíclorhidrina, piperazina y sosa en las proporciones molares 4/3/2.

A 1149 g de solución acuosa que contiene 172 g (2 moles) de piperazina se añaden en 1 hora 246,7 g (2,66 moles) de epíclorhidrina, manteniendo el medio de reacción bajo agitación y a 20°C.

30

Tras una nueva hora de agitación a 20°C se añaden a la misma temperatura, y en el espacio de una hora, 133 g (1,33 moles) de hidróxido sódico al 40%. Se observa una precipitación en el curso de la neutralización. Se añaden 638 g de agua, y se calienta algunos minutos a 50°C para obtener una solución límpida.

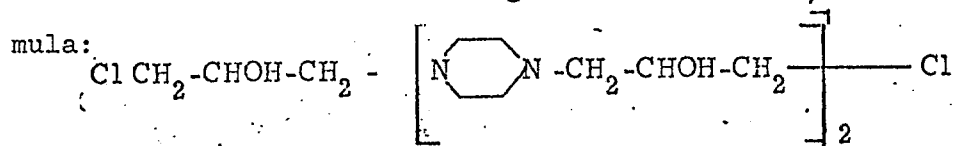
#### Polímero KA IXb

Este polímero se prepara por reticulación del polímero K I con el reticulador R IXa, de la manera siguiente:

A 2000 g de solución acuosa que contiene 400 g (2,34 equivalentes de amina) de poliamino-amida K I se añaden 584 g de solución acuosa que contiene 99,8 g de reticulador R IXa, y luego se mantiene el medio de reacción bajo agitación a 90°C durante 5 horas. Entonces se añaden 2414 g de agua, para obtener una solución límpida con 10% de materia activa, y cuya viscosidad, medida a 25°C, es de 0,22 poises.

#### Reticulador R Xa

Este reticulador oligómero estadístico, de fórmula:



se prepara a partir de epíclorhidrina, piperazina y sosa, en las proporciones molares 3/2/1.

A 1221 g de solución acuosa que contiene 172 g (2 moles) de piperazina se añaden, en 1 hora y a 20°C, 277,5 g (3 moles) de epíclorhidrina, manteniendo el medio de reacción bajo agitación y a 20°C. Tras una nueva hora de agitación se añaden, a la temperatura de 20°C, 100 g

(1 mol) de hidróxido sódico, en solución al 40% en agua.

Por adición de 727,5 g de agua, y tras algunos minutos de calentamiento, se obtiene una solución límpida.

Polímero KA Xb

5 Este polímero se obtiene por reticulación del polímero K I, con reticulador R Xa, de la manera siguiente:

A 2000 g de solución acuosa que contiene 400 g (2,34 equivalentes de amina) de poliamino-amida K I se añaden 472 g de solución acuosa que contiene 83,8 g de reticulador preparado en el ejemplo Xa.

10 El medio de reacción se mantiene bajo agitación a 90°C, y tras 4 horas de calentamiento se observa una gelificación de la solución.

La solución se vuelve a llevar rápidamente a 10% de materia activa por adición de 2326 g de agua.

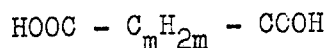
Se obtiene una solución límpida cuya viscosidad, medida a 25°C, es de 0,64 poises a 88,4 seg<sup>-1</sup>.

Estos reticuladores y polímeros antes indicados están descritos en la solicitud de patente francesa nº 20 7706031, del 2 de marzo de 1977, incorporada en la descripción como anterioridad.

(10) - Derivados de poliamino-amidas solubles en agua, resultantes de la condensación de polialcoholén poliaminas con ácidos policarboxílicos, seguida por una alcoholación con agentes bifuncionales.

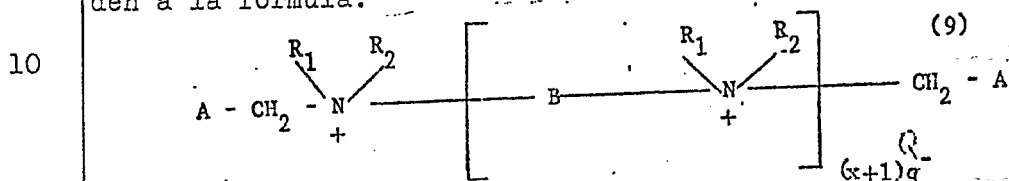
25 Las poliamino-amidas más particularmente utilizables en la presente invención son compuestos resultantes de la reacción de polialcoholén-poliaminas que contienen dos agrupaciones amino primarias, al menos una agrupación amino secundaria, y agrupaciones alcoholeno que contienen

2 a 4 átomos de carbono, con ácidos dicarboxílicos que responden a la fórmula:

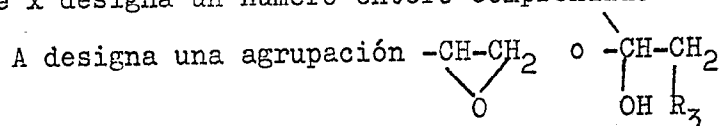


5 donde m designa un número entero de 4 a 8, o con un derivado de tales ácidos. La proporción molar de estos reactivos está comprendida de preferencia entre 4:5 y 6:5.

La poliamida resultante de esta reacción se alcoholiza con agentes de alcoholización bifuncionales que responden a la fórmula:



15 donde x designa un número entero comprendido entre 0 y 7,



20 donde R<sub>3</sub> designa halógeno, y de preferencia cloro o bromo, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> designan una agrupación alcoholilo o hidroxialcoholilo inferior, que comprende 1 a 4 átomos de carbono,

B representa un radical alcoholeno que contiene 2 a 6 átomos de carbono, un radical  $\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{---CH}_2\text{---}$  o bien

25  $\text{---(CH}_2\text{)}_y\text{---NH---CO---NH---(CH}_2\text{)}_y\text{---}$ , donde y es igual a un número entero de 1 a 4, Q<sup>-</sup> designa halógeno, sulfato o metosulfato.

Los polímeros más particularmente preferidos son aquellos para los que A designa  $\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ , R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> designan

una agrupación alcoholo inferior, y en particular metilo, y x es igual a 0.

La cantidad de agente de alcoholación bifuncio-  
nal es tal que se forman derivados de poliamino-amidas de  
5 peso molecular elevado, pero solubles en agua. Tales políme-  
ros están descritos, entre otros sitios, en la patente fran-  
cesa 1.583.363, incorporada como anterioridad.

Unos polímeros preferidos de este tipo son los  
copolímeros de ácido adípico-dialcoholaminohidroxi-alcohol-  
10 -dialcoholén triamina, en los que el radical alcoholo com-  
prende 1 a 4 átomos de carbono, y designa de preferencia  
metilo, etilo o propilo.

Los compuestos que permiten obtener resultados  
particularmente notables son los copolímeros de ácido adí-  
15 pico-dimetilaminohidroxipropil-dietilentriamina, vendidos  
bajo la denominación Cartarétine F, F<sub>4</sub> o F<sub>8</sub> por la socie-  
dad SANDOZ.

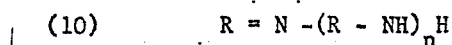
Estos copolímeros tienen un contenido de nitró-  
geno de 17,0 a 18,0% en peso, una viscosidad, medida en so-  
20 lución acuosa al 30% en peso, de 350 a 800 centipoises a  
20°C (determinada por un viscosímetro Brookfield utilizan-  
do un vástago n.º 3 a 30 rpm).

(11) - Polímeros obtenidos por reacción de una polialcohol-  
lenpoliamina que comprende dos agrupaciones amina primaria,  
25 y al menos una agrupación amina secundaria, con un ácido  
dicarboxílico elegido entre el ácido diglicólico, y ácidos  
dicarboxílicos alifáticos saturados que tienen 3 a 8 átomos  
de carbono. La proporción molar entre la polialcoholenpo-  
liamina y el ácido dicarboxílico está comprendida entre  
30 0,8:1 y 1,4:1; la poliamida resultante se hace reaccionar

con epiclohidrina, en proporción molar de epiclohidrina respecto a la agrupación amina secundaria de la poliamida comprendida entre 0,5:1 y 1,8:1; las patentes de los EE.UU. 3.227.615 y 2.961.347 se incorporan como anterioridades.

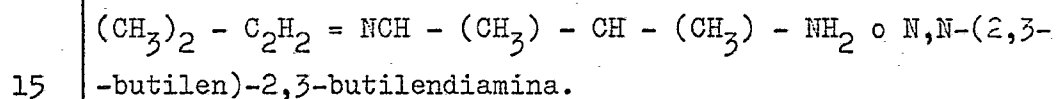
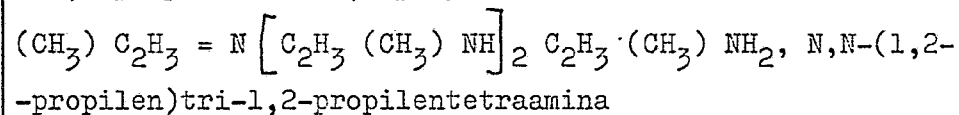
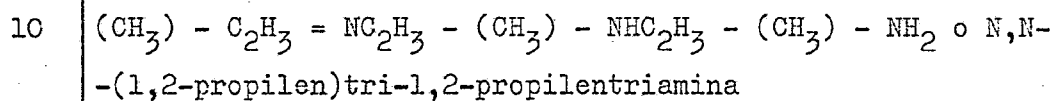
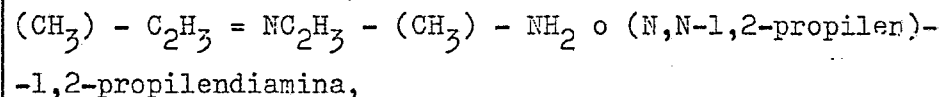
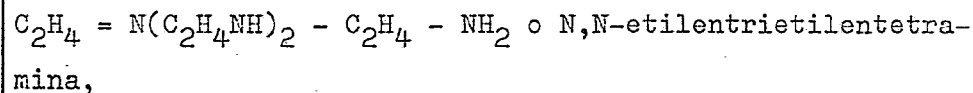
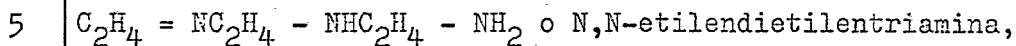
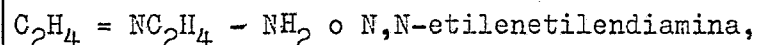
5 Unos polímeros particularmente preferidos son aquellos vendidos bajo la denominación HERCOSETT 57 por la sociedad Hercules Incorporated, que tienen una viscosidad a 25°C de 30 cps, al 10% en solución acuosa, y bajo la denominación PD 170 o DELSETTE 101 por la sociedad Hercules, en el caso del copolímero de ácido adípico:epoxipropildietilentriamina.

10 (12) - Polialcohlenaminas elegidas del grupo formado por:  
- los productos de polimerización de etilenimina y sus homólogos que llevan eventualmente sustituyentes, y que se  
15 obtienen generalmente en presencia de catalizadores ácidos, como se indica, sobre todo, en la patente de los EE.UU. nº 2.182.306. El catalizador de polimerización puede ser también un agente oxidante o un tensioactivo, como los  
20 productos oxietilenados. Entre estos polímeros se pueden mencionar los polímeros de etilenimina, de propiletilenimina, de butilenimina, de feniletilenimina o de ciclohexiletilenimina, así como los copolímeros de alcohleniminas con ácido acrílico y sus derivados, en presencia de aminas de peso molecular elevado, o de óxido de etileno;  
25 - las polialcohleniminas resultantes de la polimerización de alcohleniminas de fórmula:



30 donde R es un radical alcohlino-1,2 y n un número entero inferior a 4, obtenidas por simple calentamiento o en medio acuoso, en presencia de un ácido, como se indica en

la patente de los EE.UU. nº 2.553.696. Entre esas polialco-  
hileniminas se pueden mencionar las que se obtienen por  
polimerización de las alcohileniminas siguientes:



- las polietileniminas preparadas según el procedimiento  
de la patente de los EE.UU. nº 2.806.839, por calentamien-  
to de compuestos heterocíclicos cuyo ciclo comprende por  
una parte una agrupación cetónica, y por otra parte un áto-  
mo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, situados respecti-  
vamente en posición  $\alpha$  en relación al grupo cetónico, como  
por ejemplo los uretanos cíclicos y las 2-oxazolidonas  
eventualmente sustituidas en el átomo de nitrógeno, efec-  
tuándose el calentamiento bajo presión reducida, con eli-  
minación completa de  $\text{CO}_2$ , por apertura del ciclo, seguida  
por polimerización;

- los polímeros resultantes de la condensación de alcohili-  
leniminas tales como la etilenimina, metiletilenimina o  
N-feniletilenimina, con compuestos sulfurados tales como  
disulfuro de carbono, sulfuro de carbonilo, tiofosgeno o

cloruro de azufre, como se indica en la patente de los EE.UU. nº 2.208.095, incorporada como anterioridad.

Son igualmente utilizables en el marco de la presente invención los derivados parcialmente alcoholados de las polietileniminas antes mencionadas, cuyo grado de alcoholación está comprendido entre 10 y 50%. Unos polímeros de este tipo más particularmente preferidos son aquellos resultantes de la alcoholación con bromuro de octadecilo, cloruro de octadecilo, cloruro de heptadecilo, bromuro de tetradecilo, sulfato de hexadecilo, cloruro de dodecilo o bromuro de decilo. Tales polímeros están descritos en la patente francesa 2.039.151, incorporada como anterioridad.

Otros polímeros de este tipo son los derivados alcoxilados de las polietileniminas antes definidas, preparados por reacción de una parte en peso de óxido de etileno o de propileno con una parte en peso de polietilenimina, tales como se describen en la patente francesa 1.506.349.

Entre las polietileniminas y sus derivados más particularmente preferidos se pueden citar los productos vendidos bajo las denominaciones: PEI 6; PEI 12; PEI 18; PEI 300; PEI 600; PEI 1200; PEI 1800; PEI 600 E, que es una polietilenimina alcoholada con óxido de etileno en proporción de 1:0,75; TYDEX 14 TYDEX 16, de densidad aproximadamente 1,06 y viscosidad a 25°C superior a 1000 cps. Estas polietileniminas son vendidas por la sociedad DOW CHEMICAL. Las diferentes patentes antes citadas se incorporan en la descripción como anterioridades.

Otras polietileniminas utilizables según la invención son aquellas vendidas bajo la denominación POLYMIN P, de densidad d20 aproximadamente 1,07, de viscosidad se-

gún Brookfield de 10.000 - 20.000 cps al 50% en solución acuosa (a 10°C y 20 rpm); POLYMIN SN, de densidad d<sub>20</sub> aproximadamente 1,06, de viscosidad 800 - 1800 cps al 20% en solución acuosa; POLYMIN HS, de densidad d<sub>20</sub> aproximadamente 1,0 y de viscosidad 500 - 1000 al 20% en solución acuosa, vendidos por la sociedad BASF.

Se pueden utilizar igualmente en el marco de la invención los productos de reacción de polietilenimina con formiato de etilo, descritos en la patente francesa 2.167.801, incorporada en la descripción como anterioridad. (13) - Polímeros que contienen en la cadena unidades de vinilpiridina o vinilpiridinio, solos o asociados entre ellos o con otras unidades tales como acrilamida, acrilamida sustituida por ejemplo con una agrupación alcohilo o acrilato de alcohilo; pudiendo estar el nitrógeno del piridinio sustituido con una cadena de alcohilo de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, pudiendo estar sustituido el núcleo de piridina o piridinio con 0 a 3 agrupaciones alcohilo.

A título de ejemplo se pueden citar:

- 20 - la polivinilpiridina,
- el bromuro de poli-1-butil-4-vinilpiridinio,
- el copolímero de bromuro de 1-lauril-4-vinilpiridinio y bromuro de 1-butil-4-vinilpiridinio,
- el copolímero de bromuro de 1-lauril-4-vinilpiridinio y bromuro de 1-etil-4-vinilpiridinio,
- 25 - el copolímero de 2-vinilpiridina y cloruro de 1-bencil-2-metil-5-vinilpiridinio,
- el copolímero de acrilamida y metilsulfato de 1,2-dimetil-5-vinilpiridinio,
- 30 - el copolímero de metacrilamida y cloruro de 1-bencil-2-

- vinilpiridinio,
- el copolímero de metacrilato de metilo y metilsulfato de 1,2-dimetil-5-vinilpiridinio,
- el copolímero de acrilato de etilo y de 2-metil-5-vinilpiridina y de cloruro de 1,2-dimetil-5-vinilpiridinio,
- 5 (14) - Resinas catiónicas de urea-formaldehido
- (15) - Polímeros solubles en agua, condensados de poliaminas y epiclorhidrina, tales como, por ejemplo, el condensado de tetraetilenpentamina y epiclorhidrina.
- 10 (16) - Homó- o copolímeros de vinilbencilamonio, tales como, por ejemplo, los policloruros de vinilbencilalcoholamonio, pudiendo ser el radical alcoholo de preferencia metilo.
- (17) - Poliureileno cuaternarios, del tipo de los descritos en la patente belga 773892, incorporada en la presente descripción como anterioridad.
- 15

Según una variante, se pueden utilizar en las composiciones según la presente invención polímeros colorantes, en asociación con los polímeros aniónicos antes contemplados, y eventualmente otros polímeros catiónicos. Tales polímeros son, entre otros:

20

Los polímeros colorantes constituídos por una mezcla de polímeros catiónicos hidrosolubles, de peso molecular comprendido entre 800 y aproximadamente 100.000, que comprenden agrupaciones amina secundaria, terciaria o amonio cuaternario, que o bien forman parte de, o bien sirven para la unión directa o indirecta de compuestos portadores de agrupaciones cromóforas o cromógenas, llamados en lo sucesivo "CPGCC" aril o aril-alifáticos, estando entendido que si la cadena principal comprende grupos amino que forman parte de CPGCC, comprende necesariamente, además, al

25

30

menos 10% de grupos amina alifáticas en relación al número total de las agrupaciones amina de la cadena.

Los policondensados catiónicos utilizables como acondicionadores del cabello, y en particular los polímeros catiónicos utilizados para la preparación de los polímeros colorantes antes citados, están descritos en particular en las patentes francesas de la solicitante nº 7242279, 7427030, 7439242, 7515162, 7620261, y en las patentes luxemburguesas nº 73794 y 73795, y se definen en los grupos antes indicados, relativos a los polímeros catiónicos.

En el caso de los polímeros catiónicos antes descritos como acondicionadores para cabellos, se injerta sobre algunas de las agrupaciones amina del polímero de partida un producto coloreado, colorante o precursor de colorante; sin embargo, para que se conserven las propiedades de adsorción sobre las fibras queratínicas, no hay que sustituir todos los puntos aminados con restos de CPGCC, para evitar que se haga desaparecer la afinidad para la fibra queratínica. El CPGCC que se injerta en el polímero puede ser o no ser soluble en agua, ya que la solubilidad del polímero catiónico colorante según la invención es función de la solubilidad del polímero correspondiente antes del injerto de los restos de CPGCC. En una variante de realización, los polímeros son lineales o ramificados, pero no reticulados; en otra variante, el polímero puede estar ligeramente reticulado, pero en este caso la reticulación se mantiene entre límites restringidos, para no hacer disminuir demasiado la solubilidad del polímero en agua. Estos polímeros colorantes antes definidos son hidrosolubles; se pueden utilizar no solo en solución acuosa, sino también

en medio agua-disolvente, subsistiendo la solubilidad cuando se añaden disolventes tales como etanol, alcoholenglicoles, éteres de glicol o productos análogos.

5 Estos polímeros colorantes se pueden obtener según tres procedimientos, definidos a continuación.

En un primer procedimiento de preparación, los polímeros colorantes se obtienen por reacción de compuestos colorantes reactivos con resinas catiónicas que comprenden agrupaciones amina primaria, secundaria o terciaria susceptibles de alcoholación.

10

En un segundo procedimiento de preparación, los polímeros colorantes se obtienen por reacción de compuestos coloreados que comprenden agrupaciones amina o fenol susceptibles de alcoholación con resinas catiónicas que comprenden agrupaciones reactivas.

15

En un tercer procedimiento de preparación, los polímeros colorantes se obtienen por reacción de un compuesto o de una mezcla de compuestos aminados susceptibles de dialcoholación con otros derivados bifuncionales cuyas funciones pueden reaccionar con una amina, siendo un CPGCC uno de los dos compuestos reaccionantes; estas funciones pueden ser, por ejemplo, epóxidos, haluros o dobles enlaces activados.

20

En el primer procedimiento de preparación antes mencionado, se pueden utilizar resinas catiónicas tales como poliaminas o poliamino-amidas, por ejemplo las descritas en los párrafos anteriores, y en las patentes francesas de la solicitante nº 7242279, 7427030 y 7439242. Se pueden utilizar igualmente resinas comerciales tales como polietileniminas. Todas estas resinas comprenden agrupacio

25

30

nes amina primaria, secundaria o terciaria susceptibles de alcoholación, que pueden reaccionar con CPGCC reactivos, en particular los CPGCC con átomos de cloro o de bromo móviles, con agrupaciones epóxido o con dobles enlaces activados.

En una primera variante de puesta en práctica de este primer procedimiento de preparación, las moléculas reactivas de partida que van a actuar sobre la resina catiónica comprenden uno o varios radicales  $\text{-NHCOCH}_2\text{Cl}$ . Estas moléculas son preferiblemente compuestos resultantes de cloroacetilación de colorantes que comprenden una o varias funciones amina aromática sustituidas con un radical aminoalcoholo que comprende una o varias sustituciones aminoalcoxi, estando entendido que solo están cloroacetiladas las funciones amina extranucleares. Estos compuestos reactivos cloroacetilados pueden pertenecer a grandes categorías diferentes de colorantes, y pueden ser, por ejemplo, colorantes nitrados bencénicos, colorantes de antraquinona, colorantes azoicos, indaminas, indoanilinas, indofenoles, colorantes de benzoquinona-1.4 tales como los descritos en la patente francesa 7322562, los colorantes descritos en la patente francesa 1.540.423. Entre los colorantes nitrados bencénicos se pueden citar los colorantes reactivos obtenidos por cloroacetilación a partir de derivados de orto, meta y paranitroanilinas, tales como el nitro-3--N- $\beta$ -aminoetilamino-4-anisol, (nitro-3-amino-6)-fenoxietilamina, (nitro-3-amino-4)-fenoxietilamina, o incluso por cloroacetilación a partir de derivados de nitroparafenilendiamina, tales como N- $\beta$ -aminoetilamino-1-nitro-3-N'-metilamino-4-benceno o N,N-di- $\beta$ -hidroxietilamino-1-

-nitro-3-N'- $\beta$ -aminoetilamino-4-benceno. Entre los colorantes cloroacetilados de antraquinona que se pueden utilizar se pueden mencionar la  $\beta$ -cloroacetilaminoetilamino-1-antraquinona, obtenida por cloroacetilación de  $\beta$ -aminoetilamino-1-antraquinona, o también la  $\beta$ -cloroacetilaminopropilamino-1-N-metilamino-4-antraquinona, obtenida por cloroacetilación del producto correspondiente descrito en la patente británica 1.159.557, o también la hidroxil-1-cloroacetilaminopropilamino-4-antraquinona, obtenida por cloroacetilación del producto descrito en la patente británica 1.227.825, o también la  $\gamma$ -cloroacetilaminopropilaminoantraquinona, obtenida por cloroacetilación del producto descrito en el ejemplo 7 de la patente británica 1.159.557. En estos ejemplos la cloroacetilación de los productos de antraquinona de partida se efectúa preferiblemente en el dioxano, en presencia de carbonato sódico; en el caso de los tres primeros compuestos de antraquinona antes mencionados, se cloroacetila el conjunto de las funciones amina y luego se hace una desacilación selectiva, con ayuda de ácido sulfúrico; en el caso del cuarto compuesto de antraquinona antes mencionado, se cloroacetila selectivamente la función amina extranuclear. Se obtienen compuestos azoicos cloroacetilados utilizables por copulación de sales de diazonio con N-etil-N- $\beta$ -cloroacetilaminoetilanimilina; se puede mencionar a título de ejemplo el azoico de amino-2-benzotiazol y de N-etil-N- $\beta$ -cloroacetilaminoetilanimilina. Entre los derivados cloroacetilados de las indaminas, indoanilinas e indofenoles se pueden mencionar la N-((etil- $\beta$ -cloroacetilaminoetil)-amino-4)-fenil)-dimetil-2,6-amino-3-benzoquinona-imina, obtenida haciendo reaccio

nar nitroso-4-N-etil-N- $\beta$ -cloroacetilaminoetilánilina con dimetil-2,6-amino-3-fenol; se puede mencionar igualmente la N-(amino-4-dimetil-2,5)-fenilmetil-2-amino-5-benzoquinona imina, obtenida haciendo reaccionar dimetil-2,5-para-  
5 fenilendiamina con metil-2-cloroacetilamino-5-fenol, en medio amoniacal, en presencia de persulfato amónico. Entre los colorantes de benzoquinona 1,4-cloroacetilados se pueden mencionar la N- $\beta$ -hidroxietilamino-2-(N-etil-N- $\beta$ -cloroacetilamino-4-anilino)-5-benzoquinona-1,4, obtenida ha-  
10 ciendo reaccionar nitroso-4-N-etil-N- $\beta$ -cloroacetilaminoetilánilina con  $\beta$ -hidroxietilamino-3-metoxi-4-fenol, en medio amoniacal, en presencia de agua oxigenada. Entre los derivados cloroacetilados de los colorantes descritos en la patente francesa nº 1.540.423, se pueden mencionar la N-[ni-  
15 tro-3-( $\beta$ -cloroacetilaminoetilamino-4)-fenil]-N'-[(nitro-4')-fenil]-etilendiamina, resultante de la cloroacetilación del compuesto descrito en el ejemplo 17 de la patente francesa nº 1.540.423, o también la metilamino-1- $\delta$ -[(ni-  
20 tro-2'-N-etil-N- $\beta$ -cloroacetilaminoetilamino-5)-fenil]-aminopropilamino-4-antraquinona, resultante de la cloroacetilación del compuesto descrito en el ejemplo 19 de la patente francesa nº 1.540.423.

Unos colorantes más particularmente preferidos se  
25 gún la invención son los resultantes de la reacción de un polímero de unidad  $-\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}\right]-$ , descrito en la patente francesa de la solicitante nº 7439242, con el derivado azoico de amino-2-benzotiazol y N-etil-N- $\beta$ -cloroacetilaminoetilánilina, llamado en lo sucesivo KCl, o con  $\delta$ -cloroacetilaminopropilamino-2-antraquinona, llamado  
30 en lo sucesivo KC2.

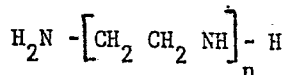
En una segunda variante de puesta en práctica del primer procedimiento de preparación, las moléculas coloreadas reactivas de partida comprenden una o varias aminas aromáticas sustituidas con radicales  $\omega$ -halogenoalcoholo, cloro-3-hidroxi-2-propilo, epoxi-2,3-propilo, o bien agrupaciones halogenoalcoxi en un núcleo aromático. Entre estos compuestos se pueden mencionar en particular el  $\beta$ -cloroetilamino-1-nitro-3-N-metilamino-4-benceno, N-etil-N- $\beta$ -cloroetilamino-1-nitro-3-N'-metilamino-4-benceno, N- $\beta$ -bromoetilamino-1-N'-dimetilamino-3-nitro-4-benceno, éter (nitro-3-amino-4)-fenilbromoetílico, obtenido por desacetilación de éter (nitro-3-acetilamino-4)-fenilbromoetílico, descrito en el ejemplo 13 de la patente francesa nº 7436651, (cloro-3-hidroxi-2-propil)-amino-1-antraquinona, o (epoxi-2,3-propil)-amino-1-antraquinona.

En una tercera variante de puesta en práctica del primer procedimiento de preparación se pueden utilizar compuestos reactivos coloreados que comprenden agrupaciones clorotriazínicas, como los productos conocidos bajo el nombre comercial de "Procion", vendidos por la sociedad ICI, por ejemplo aquellos que corresponden a las fórmulas indicadas en el "Color Index" bajo las referencias 13245, 13190, 18105 y 18159.

En una cuarta variante de puesta en práctica de dicho primer procedimiento de preparación, se pueden utilizar compuestos coloreados reactivos con doble enlace activado, tales como los productos conocidos bajo el nombre comercial de "Remazol" y vendidos por la sociedad Hoechst, por ejemplo las vinil-sulfonas de los colorantes que corresponden a las fórmulas indicadas en el "Color Index" bajo

las referencias 18852 o 61200.

En el segundo procedimiento de preparación se pueden utilizar ventajosamente compuestos coloreados con agrupaciones amina o fenol susceptibles de alcoholación, sin atenuación sensible del color, y en particular los compuestos que se han mencionado para las variantes primera y segunda de puesta en práctica del primer procedimiento de preparación (estando entendido que se trata de compuestos antes de cloroacetilación o halogenoalcoholación). Como resinas catiónicas que comprenden agrupaciones reactivas, se pueden utilizar ventajosamente productos de reacción de una epihalohidrina (epiclorhidrina o epibromhidrina) con poliamino-amidas resultantes de la policondensación de un diácido y una poliamina del tipo:



fórmula en la que n tiene el valor 2 o 3.

Entre las poliamino-amidas interesantes se pueden citar particularmente las mencionadas en la patente francesa de la solicitante nº 7439242. Cuando la epihalohidrina se utiliza en proporciones que van de 0,8/1 a 1,3/1 aproximadamente, en relación a las agrupaciones básicas, se obtiene una resina que puede comprender agrupaciones azetidinio, halohidrina o epóxido, alcoholando todas estas agrupaciones a las aminas o fenoles, y permitiendo por tanto fijar por unión covalente compuestos coloreados de función amina o fenol. Las agrupaciones reactivas alcoholadoras de la resina, que no reaccionan con los compuestos coloreados, pueden ser suprimidas por reacción con un compuesto nucleófilo tal como una amina o un mercaptano, por ejemplo, o se pueden

conservar para aumentar más la fijación del polímero colorante sobre el sustrato a teñir.

5 En el tercer procedimiento de preparación de los compuestos se pueden utilizar compuestos coloreados del tipo  $Z-NH_2$ , como derivados susceptibles de dialcoholación, en reacciones de policondensación con derivados bis-halogenados, bis-epoxidados o bis-insaturados con dobles enlaces activados. En este caso se utiliza de preferencia, además de los compuestos coloreados  $Z-NH_2$ , otro derivado aminado  
10 bis-secundario, por ejemplo piperazina, para aumentar la solubilidad en agua del producto obtenido, así como su afinidad para las fibras queratínicas. Se pueden utilizar igualmente derivados de bis-halógeno alcanos o bis-halohidrinas de los compuestos coloreados, con bis-aminas secundarias o  
15 terciarias (este tipo de reacción está descrito en la patente francesa 7515161).

Entre los derivados bifuncionales utilizables para reaccionar con los compuestos aminados se pueden mencionar, en particular, los derivados de piperazina tales como  $N,N'$ -bis-  
20 (cloro-3-hidroxi-2-propil)-piperazina,  $N,N'$ -bis-(epoxi-2,3-propil)-piperazina, bis-acriloílpiperazina, éter de diglicidilo o bis-acrilamida de etilendiamina; también se pueden utilizar derivados bis-amino coloreados con derivados bifuncionales tales como aquellos que se acaban de mencionar,  
25 o también derivados bis-halogenados coloreados con aminas bis-secundarias.

En el caso de los procedimientos primero y segundo de preparación antes mencionados, las reacciones de preparación de los derivados halogenados o epóxidos reactivos  
30 se efectúan en general en medio disolvente, en presencia o

no de agua, a temperaturas comprendidas entre 0 y 100°C, y de preferencia entre 30 y 70°C. Como disolventes utilizables se pueden citar, sobre todo, los alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, o isopropanol, t-butanol, 5 alcóxietanoles, disolventes aromáticos tales como benceno o tolueno, u otros disolventes tales como dimetilformamida o acetonitrilo. Las reacciones de los compuestos coloreados reactivos con resinas catiónicas se realizan lo más frecuentemente en presencia de disolventes tales como los 10 antes mencionados, a temperaturas comprendidas entre 30 y 130°C, y de preferencia entre 50 y 90°C; el tiempo de reacción está comprendido en general entre aproximadamente 1 y 10 horas. Estas reacciones se pueden realizar con resinas catiónicas lineales o reticuladas, pero es igualmente posi- 15 ble reticular con derivados bifuncionales la resina catiónica tras injerto del compuesto coloreado. Luego se precipitan las resinas colorantes en un no disolvente, tal como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, éter etílico o hidrocarburos tales como hexano o heptano. Habida cuenta 20 de la reactividad de los compuestos coloreados, que además están en presencia de un importante exceso de puntos reactivos sobre las resinas, y habida cuenta de la posibilidad de precipitar las sustancias colorantes, en general es relativamente fácil purificar los compuestos colorantes obtenidos, y en particular eliminar los colorantes o precursores de colorante eventualmente no condensados en la resina. 25 Cuando las sustancias colorantes no pueden ser precipitadas, se puede purificar el producto obtenido por diálisis, tras solubilización en agua. En el caso de que se hagan reaccionar 30 compuestos coloreados con agrupaciones amina o fenol,

con resinas reactivas, las reacciones se realizan en medio disolvente o en agua. Cuando se pretende conservar resinas reactivas, se acidifican dichas resinas, por ejemplo con ácido clorhídrico, antes de aislarlas. Si, por el contrario, no se desea conservar las resinas reactivas, se añade un compuesto nucleófilo tal como una amina o un mercaptano, para consumir los puntos reactivos usuales.

Las reacciones del tercer procedimiento de preparación se pueden realizar en agua, en disolventes o en mezclas agua-disolvente. Estas reacciones se realizan a temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C, y de preferencia entre 80 y 130°C. El tiempo de reacción está comprendido entre aproximadamente 1 y 10 horas.

Estos polímeros colorantes están descritos más en detalle en la solicitud francesa nº 7624618, del 12 de agosto de 1976, incorporada en la presente descripción como anterioridad.

Entre los polímeros aniónicos que se pueden utilizar en la composición según la invención se pueden citar los polímeros derivados de ácido sulfónico o carboxílico.

Entre los polímeros derivados de ácido sulfónico se pueden mencionar:

- las sales de ácido poliestirenosulfónico, tales como las sales sódicas vendidas bajo la denominación Flexan 500, que tienen un peso molecular de aproximadamente 500.000, o bajo la denominación Flexan 130, que tienen un peso molecular de aproximadamente 100.000, por la sociedad NATIONAL STARCH. Tales compuestos están descritos sobre todo en la patente francesa 2.198.729, incorporada en la presente descripción como anterioridad.

- las sales de metales alcalinos o alcalinoté-  
rreos de ácidos sulfónicos derivados de la lignina, y más  
particularmente los lignosulfatos cálcicos o sódicos, ta-  
les como el producto vendido bajo la denominación Maras-  
perse C-21 por la sociedad American Can Co., y los de C<sub>10</sub>  
5 C<sub>14</sub> vendidos por la sociedad Avébéne.

Entre los polímeros derivados de ácido carboxí-  
lico se pueden citar:

1 - Los bipolímeros tales como los copolímeros  
10 de acetato de vinilo y ácido crotónico, como la resina ven-  
dida bajo la denominación 26.13.14 o 28.13.10 por la socie-  
dad NATIONAL STARCH.

2 - Los polímeros injertados preparados como se  
describe en la patente francesa 1.222.944, a partir de com-  
15 puestos polimerizables (tales como ésteres vinílicos, és-  
teres de ácido acrílico o metacrílico, solos o en mezcla,  
copolimerizados con otros compuestos como los ácidos cro-  
tónico, acrílico o metacrílico), con óxidos de polialcohi-  
leno, polialcohilenglicoles o derivados apropiados de es-  
20 tos compuestos.

- Los polímeros injertados de ésteres vinílicos,  
de ésteres de ácido acrílico o metacrílico, solos o en mez-  
cla con otros compuestos copolimerizables, con polialcohi-  
lenglicoles, se obtienen por polimerización en caliente,  
25 en fase homogénea, introduciendo polialcohilenglicoles en  
monómeros de ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico  
o metacrílico, en presencia de activadores por radicales.

Se pueden mencionar como ésteres vinílicos apro-  
piados: el acetato de vinilo, propionato de vinilo, buti-  
30 rato de vinilo, benzoato de vinilo, y como ésteres de ácido

acrílico o metacrílico los obtenidos con alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, que comprenden de 1 a 8 átomos de carbono.

5 Como polialcoholenglicoles se pueden mencionar sobre todo los polietilenglicoles que tienen un peso molecular de 100 a varios millones, y de preferencia comprendido entre 1000 y 30.000.

10 Se pueden mencionar muy particularmente los polímeros de acetato de vinilo injertado en polietilenglicoles, y los polímeros de acetato de vinilo, de ácido crotonico, injertado en polietilenglicoles.

15 - Los polímeros injertados de ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico o metacrílico, con derivados de polialcoholenglicoles cuyos grupos hidroxilo terminales están eterificados o esterificados en las dos extremidades con compuestos mono- o polifuncionales, como metanol, butanol, ácidos acético, propiónico o butírico.

20 - Los polímeros injertados de ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico o metacrílico, con óxidos de polialcoholenglicol nitrogenados.

3- Los copolímeros injertados y reticulados resultantes de la copolimerización:

- 25
- a) de al menos un monómero de tipo no iónico,
  - b) de al menos un monómero de tipo iónico,
  - c) de polietilenglicol, y
  - d) de un reticulador, tomado de preferencia del grupo constituido por: dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo, divinilbencenos, tetraaliloxietano, y polialilsacarosas que tienen de 2 a 5 grupos alilo por mol
- 30 de sacarosa.

El polietilenglicol utilizado tiene un peso molecular comprendido entre 200 y varios millones, y de preferencia entre 300 y 30.000.

5 Los monómeros no iónicos pueden ser de un tipo muy variado, y entre ellos se pueden citar particularmente: acetato de vinilo, estearato de vinilo, laurato de vinilo, propionato de vinilo, estearato de alilo, laurato de alilo, maleato de dietilo, acetato de alilo, metacrilato de metilo, éter cetilvinílico, éter estearilvinílico y hexeno-1.

10 Los monómeros iónicos pueden ser igualmente de un tipo muy variado, y entre ellos se pueden citar en particular: ácido crotonico, ácido aliloxiacético, ácido vinilacético, ácido maleico, ácido acrílico y ácido metacrílico.

15 Los copolímeros injertados y reticulados utilizables según la invención están constituidos de preferencia por:

a) de 5 a 85% en peso de al menos un monómero no iónico;

20 b) de 3 a 80% en peso de al menos un monómero iónico;

c) de 2 a 50% en peso, pero de preferencia de 5 a 30%, de polietilenglicol; y

25 d) de 0,01 a 8% en peso de un reticulador, estando expresado el tanto por ciento de reticulador en relación al peso total de a)+b)+c).

30 Los copolímeros injertados y reticulados según se han definido tienen generalmente un peso molecular comprendido entre 10.000 y 1.000.000, y comprendido de preferencia entre 15.000 y 500.000.

Cuando los copolímeros injertados y reticulados comprenden funciones ácido carboxílico libres, éstas se pueden neutralizar con ayuda de una base en proporción comprendida entre 50 a 100% de la cantidad correspondiente a una neutralización estequiométrica, tal como una base orgánica o mineral, tal como amoníaco, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropilaminas, isopropanolamina, morfolina, amino-2-metil-2-propanol-1, amino-2-metil-2-propanodiol-1,3, etc.

Tales copolímeros están descritos en la solicitud alemana publicada con el número 2.330.956, incorporada en la presente descripción como anterioridad.

4 - Los copolímeros obtenidos por copolimerización de al menos un monómero de cada uno de los tres grupos siguientes:

- estando constituido el primer grupo por los ésteres de alcoholes insaturados y ácidos carboxílicos saturados de cadena corta, los ésteres de alcoholes saturados de cadena corta y ácidos insaturados, pudiendo estar las cadenas de carbono de estos compuestos eventualmente interrumpidas por heteroátomos o heterogrupos divalentes, tales como -O-, -S-, -NH-, y pudiendo igualmente presentar agrupaciones hidroxilo sustituidas en  $\beta$  en relación al heteroátomo.

- estando constituido el segundo grupo por ácidos insaturados cuyas cadenas de carbono pueden estar eventualmente interrumpidas por heteroátomos o heterogrupos divalentes, tales como -O-, -S-, -NH-, y que pueden presentar agrupaciones hidroxilo sustituidas en  $\beta$  en relación al heteroátomo, tal como el ácido butinoico-3, pentinoico-4, un

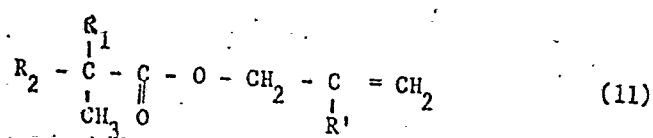
decenoico-10, alilmalónico, crotónico, aliloxiacético, crotiloxiacético, metaliloxiacético, aliloxi-3-propiónico, alilitioacético, alilaminoacético, viniloxiacético.

5 - estando constituido el tercer grupo por los ésteres de ácidos de cadena larga y alcohol insaturado, los ésteres de los ácidos insaturados del segundo grupo y un alcohol saturado o insaturado lineal o ramificado, que comprende de 8 a 18 átomos de carbono, o de un alcohol de la nolina, los éteres alcoholvinílico, los éteres alcoholalílicos, los éteres alcoholmetalílicos o los éteres alcoholcrotílicos, y las  $\alpha$ -olefinas, descritos en particular en la patente francesa 1.580.545, incorporada en la presente descripción como anterioridad.

15 5 - Los terpolímeros resultantes de la copolimerización:

- a) de ácido crotónico
- b) de acetato de vinilo, y
- c) de un éster alílico o metalílico correspondiente a la fórmula siguiente:

20



en la que:

- R' representa un átomo de hidrógeno o un radical  $-CH_3$ ;
  - 25 R<sub>1</sub> representa una cadena de hidrocarburo saturado, lineal o ramificada, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;
  - R<sub>2</sub> representa o bien el radical  $-CH_3$ , o bien el radical  $-HC-(CH_3)_2$ ;
- estando entendido que R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> debe ser inferior o igual a 7 átomos de carbono.

30

Los terpolímeros antes citados resultan, en particular, de la copolimerización de 6-15%, y de preferencia de 7-12%, de ácido crotónico; de 65-86%, y de preferencia de 71-83%, de acetato de vinilo; y de 8-20%, y de preferencia de 10-17%, de éster alílico o metálico de fórmula (11).

Los terpolímeros según la invención tienen, de preferencia, un peso molecular comprendido entre 15.000 y 30.000.

En una forma particular de realización, los copolímeros según la invención se reticulan con ayuda de un agente de reticulación, tal como éter dialílico de dietilenglicol, tetraaliloxietano, éter trialílico del trimetilolpropano, y diacrilatos o dimetacrilatos de dioles tales como etilenglicol, estando comprendida la proporción de agente reticulador entre 0,1 y 1,2% en peso.

Según la invención, es igualmente posible utilizar los terpolímeros antes descritos que han experimentado una formación de sal de su función ácido, con ayuda de una base orgánica del tipo de las mencionadas en el párrafo 3 anterior.

Tales terpolímeros están descritos en particular en la solicitud de patente francesa 2.265.782, incorporada en la presente descripción como anterioridad.

6 - Los tetra- y pentapolímeros que constituyen los copolímeros resultantes de la copolimerización:

a) de un ácido insaturado elegido entre el ácido crotónico o aliloxiacético;

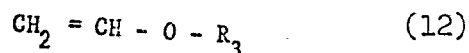
b) acetato de vinilo o propionato de vinilo;

c) al menos un éster alílico o metálico ramifi

cado, correspondiente a la fórmula (11) antes definida;

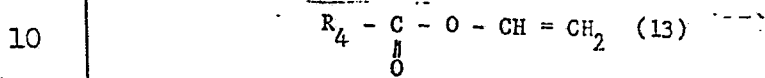
d) un monómero tomado del grupo constituido por:

(i) un éter vinílico de fórmula:



5 en la que:

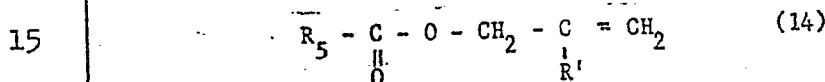
$\text{R}_3$  es un radical alcohilo lineal o ramificado, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y de preferencia metilo, etilo, isopropilo, t-butilo, octilo, dodecilo, (ii) un éster vinílico de cadena grasa, de fórmula:



en la que:

$\text{R}_4$  es un radical alcohilo lineal que tiene de 7 a 11 átomos de carbono, y de preferencia octilo, decilo, o dodecilo,

(iii) un éster alílico o metálico lineal de fórmula:



en la que:

$\text{R}'$  es un átomo de hidrógeno o un radical  $-\text{CH}_3$ , y  $\text{R}_5$  es un radical alcohilo lineal que tiene de 1 a 11 átomos de carbono, de preferencia metilo, heptilo, nonilo, undecilo.

20

Los copolímeros antes citados resultan, en particular, de la copolimerización de 2-15%, y de preferencia de 4-12%, del ácido insaturado; de 55-89,5%, y de preferencia de 65-85%, del éster vinílico; de 8-20%, y de preferencia de 10-17%, de al menos un éster alílico o metálico de fórmula (11); y de 0,5-10%, y de preferencia de 1-6%, de un monómero tomado del grupo constituido por: un éter vinílico de fórmula (12), un éster vinílico de fórmula (13), y un éster alílico o metálico de fórmula (14).

25

30

En una forma particular de realización, estos

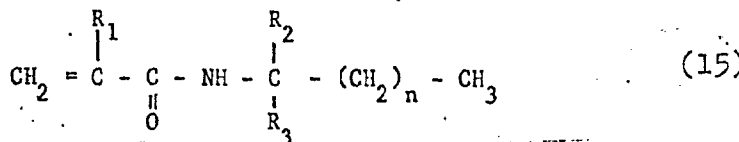
copolímeros se reticulan con ayuda de un agente de reticulación antes mencionado, en proporción comprendida entre 0,1 y 1,2% en peso.

5 Se pueden utilizar igualmente los copolímeros antes descritos que han experimentado la formación de sal de su función ácido, con ayuda de una base orgánica tal como se ha definido en el párrafo 3.

10 Tales polímeros están descritos, en particular, en la solicitud de patente francesa 2.265.781, incorporada en la presente descripción como anterioridad.

7 - Los ter-, tetra- o pentapolímeros y polímeros superiores elegidos entre los copolímeros resultantes de la copolimerización:

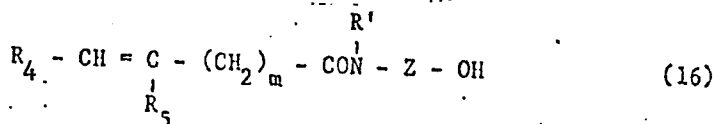
15 TIPO A (a) de al menos un monómero insoluble en agua, de fórmula:



en la que:

20  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  representan un átomo de hidrógeno, o bien un radical metilo, y  $n$  es 0 o un número entero de 1 a 10 inclusive, y de preferencia la N-terc-butylacrilamida, N-octylacrilamida, N-decilacrilamida, N-dodecilacrilamida, N-(dimetil-1,1)-propil-1-acrilamida, N-(dimetil-1,1)-  
25 -butil-1-acrilamida, N-(dimetil-1,1)-pentil-1-acrilamida, así como las metacrilamidas correspondientes, y

(b) al menos un monómero soluble en agua, de fórmula:

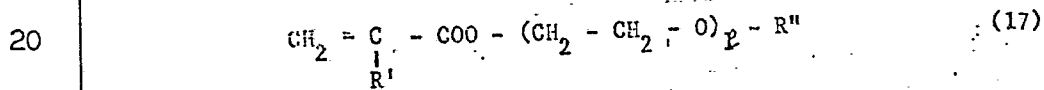


30

en la que:

R' representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo,  
 Z representa un radical alcohileno lineal o ramificado,  
 de 1 a 6 átomos de carbono, sustituido o no con una o dos  
 5 funciones hidroximetilo, y m es igual a 0 o 1, y R<sub>4</sub> desig-  
 na H o -COR<sub>6</sub>, siendo R<sub>6</sub> OH o -NH-R<sub>7</sub>, designando R<sub>7</sub> H o  
 -Z-OH, R<sub>5</sub> designa H o -CH<sub>3</sub> cuando m = 0, y R<sub>4</sub> designa H y  
 R<sub>5</sub> CO-R<sub>6</sub> cuando m = 1; en particular las mono, bis o tri-  
 hidroxialcoholacrilamidas o -metacrilamidas, designando el  
 10 alcoholo una agrupación lineal o ramificada que comprende  
 1 a 6 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo,  
 butilo, butil, dimetil-1,1-butilo, propil; ácido N-mono- o  
 -dihidroxialcoholmaleámico, ácido N-mono- o -dihidroxialco-  
 hilitaconámico, y las amidas correspondientes, designando  
 15 alcoholo, de preferencia, metilo.

y (c) y al menos otro monómero tomado del grupo cons-  
 tituido por: ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido  
 maleico, N-vinilpirrolidona y acrilato y metacrilato de  
 fórmula:



en la que:

R' representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo,  
 es 3 o 4, y R'' es un radical metilo o etilo, entre los  
 25 que se pueden citar los acrilatos o metacrilatos de ω-me-  
 til- o -etilpolietilenglicol.

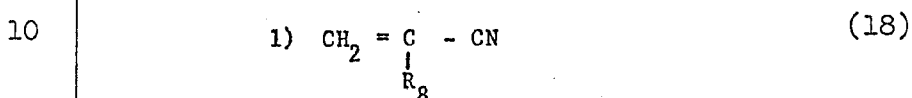
Según otra forma de realización, los copolímeros  
 según la invención son tetra-, penta- o polímeros superiores  
 que resultan de la copolimerización de más de un monómero  
 30 de fórmula (15) y/o de más de un monómero de fórmula (16)

y/o de más de un monómero del tercer grupo (c) anterior.

Según otra variante de la invención, los copolímeros resultan de la copolimerización de un monómero de fórmula (15), de un monómero de fórmula (16), de un monómero del grupo (c) y de al menos otro monómero, tomado del grupo constituido por:

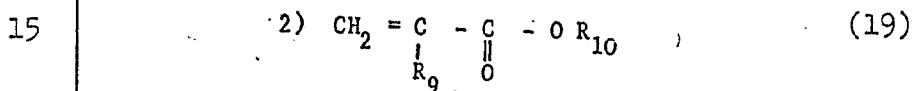
- estireno,

- un monómero correspondiente a una de las fórmulas (18) a (22) siguientes:



en la que:

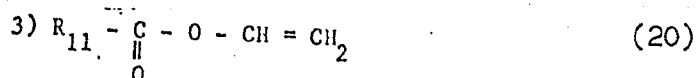
$\text{R}_8$  representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo, y de preferencia acrilonitrilo y metacrilonitrilo.



en la que:

$\text{R}_9$  representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo, y  $\text{R}_{10}$  representa un radical alcoholilo lineal o ramificado, que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un radical  $-(\text{CH}_2)_2-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$  o un radical  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$ , y de prefe-

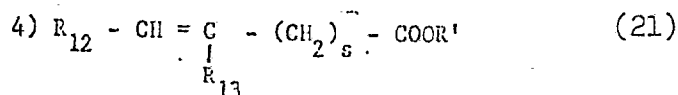
25                    rencia los acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, hexilo, decilo, dodecilo, octadecilo, hidroxí-2-etilo y N,N-dimetilamino-2-etilo.



en la que:

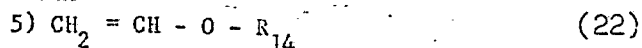
30                     $\text{R}_{11}$  representa un radical alcoholilo lineal o ramificado que

5 tiene de 1 a 16 átomos de carbono, o un radical fenilo, y de preferencia el acetato, propionato, butirato, laurato, estearato, pivalato, neoheptanoato, neo octanoato, neodecanoato, tetrametil-2,2,4,4-valerato, isopropil-2-dimetil-2,3-butirato y benzoato de vinilo.



en la que:

10 R' es un radical alcohilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y s es 0 o 1, y de preferencia el maleato de dimetilo o dietilo, itaconato de dimetilo o dietilo.



en la que:

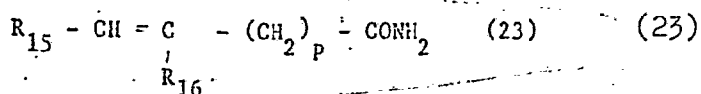
15 R<sub>14</sub> representa un radical alcohilo saturado lineal o ramificado, que tiene de 1 a 17 átomos de carbono, y de preferencia el éter metil-, butil-, isopropil-, octil-, dodecil- y octadecil-vinílico.

20 Según una tercera forma preferida de realización, estos copolímeros pueden ser igualmente tetra-, pentapolímeros, o copolímeros superiores que resultan de la copolimerización de más de un monómero de fórmula (15) y (16), y de más de un monómero del grupo (c), en presencia de estireno o de otro monómero, tales como los de fórmula (18) a (22) anteriores.

25 TIPO B: Los polímeros de este tipo resultan de la copolimerización:

a) de al menos un monómero de fórmula (15)

b) de al menos un monómero de fórmula (23)

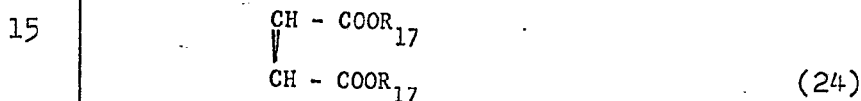


en la que:

p es 0 o 1,  $R_{15}$  designa H o COOH y  $R_{16}$  designa H o  $CH_3$  cuando  $p = 0$ , y  $R_{15}$  designa H y  $R_{16}$  designa COOH cuando  $p = 1$ , y de preferencia se pueden citar entre los monómeros de fórmula (23), en particular, la acrilamida, metacrilamida, ácido maleámico y ácido itaconámico.

c) al menos un monómero tomado del grupo constituido por anhídrido maleico, los monómeros de fórmulas 16, 17.

Según otra variante, los copolímeros de tipo B resultan de la copolimerización de un monómero 15, de un monómero 23, de un monómero del grupo c y de un monómero elegido entre el estireno, N-vinilpirrolidona, los monómeros de fórmulas 18, 19, 20, 22, antes definidos, y 24:



en la que  $R_{17}$  representa un radical alcohilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

Estos copolímeros tienen, de preferencia, un peso molecular comprendido entre 1000 y 500.000, y más particularmente un peso molecular comprendido entre 2000 y 200.000.

En una forma particular de realización, estos copolímeros se reticulan con un agente de reticulación del tipo definido en el párrafo 3, en proporción comprendida entre 0,01 y 2% en peso, en relación al peso total de los monómeros puestos a reaccionar.

Como precedentemente, las funciones ácido carboxílico libres pueden ser neutralizadas con al menos una base orgánica, tal como se indica en el párrafo 3.

La neutralización se realiza, en general, en proporción molar comprendida entre 10 y 150%.

Estos copolímeros se pueden preparar por copolimerización en solución en un disolvente orgánico tal como: alcoholes, ésteres, cetonas o hidrocarburos.

Entre estos disolventes se pueden citar en particular: metanol, isopropanol, etanol, acetato de etilo, etilmetilcetona, benceno, etc.

La copolimerización puede tener lugar igualmente en suspensión o en emulsión en un disolvente inerte, tal como agua.

La copolimerización puede tener lugar igualmente en masa.

Estas polimerizaciones se pueden efectuar en presencia de un catalizador de polimerización generador de radicales libres, tal como peróxido de benzóilo, peróxido de lauroilo, azo-bis-isobutironitrilo, agua oxigenada, diversos pares de oxidorreducción tales como:  $(\text{NH}_4)_4\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{FeCl}_2$ , etc.

La concentración de catalizador varía entre 0,2 y 10% en peso en relación a los monómeros que se ponen a reaccionar, y en función del peso molecular de los copolímeros que se desee obtener.

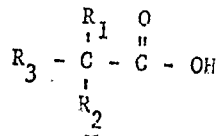
Tales polímeros están descritos en las solicitudes de patente luxemburguesas n.º 75370 y n.º 75371, incorporadas en la descripción como anterioridades.

8 - Los polímeros hidrosolubles no reticulados de ácido acrílico o metacrílico, de ácido crotónico, y sus copolímeros con un monómero no saturado monoetilénico, tales como etileno, vinilbenceno, acetato de vinilo, éter

vinilmetílico y acrilamida, y sus sales hidrosolubles.

9 - Los terpolímeros de acetato de vinilo, ácido crotónico y ester vinílico de un ácido monocarboxílico alifático saturado ramificado en posición alfa, que tienen al menos 5 átomos de carbono en el radical carboxílico.

Estos ésteres ramificados se derivan, en particular, de un ácido de fórmula:



siendo  $R_1$  y  $R_2$  un radical alcohilo, designando  $R_3$  H, un radical alcohilo, alcohilarilo, aralcohilo o arilo.

Tales polímeros están descritos en la patente francesa 1.564.110, incorporada como anterioridad en la descripción.

Entre estos se puede citar el polímero vendido bajo la denominación 28-29-30 por la sociedad National Starch.

10 - Los tetrapolímeros del tipo de los descritos en la patente francesa 2.062.801, constituidos por aproximadamente 70 a 80% de N-t-butilacrilamida o N-isopropilacrilamida, aproximadamente 5 a 15% de acrilamida o metacrilamida, aproximadamente 5 a 15% de N-vinilpirrolidona, y aproximadamente 1 a 10% de ácido acrílico o metacrílico, en peso, en relación al peso total de la composición. Un polímero particularmente preferido es el vendido bajo la denominación Quadramer 5 por la sociedad American Cyanamid, que está constituido por N-t-butilacrilamida-acrilamida-ácido acrílico y N-vinilpirrolidona.

11 - Los homopolímeros de ácido acrílico reticu-

lados con ayuda de un agente polifuncional, tales como los productos vendidos bajo la denominación CARBOTOL 934, 934 P, 940, 941, 960, 961, por la sociedad Goodrich Chemicals.

5 12 - Los copolímeros de ácido acrílico o metacrílico, eventualmente en mezcla con homopolímeros del tipo antes mencionado, tales como los productos vendidos bajo la denominación VERSICOL E o K por la sociedad ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD 8, propuesto por la sociedad CIBA GEIGY, y los copolímeros de sal sódica de ácido acrílico y acrilamida, vendidos bajo la denominación RETEN 421, 423 o 10 425 por la sociedad HERCULES.

13 - Los polímeros con unidades etileno- $\alpha, \beta$ -dicarboxílicas, eventualmente monoesterificados, tales como los copolímeros resultantes de la copolimerización de un 15 compuesto que se puede copolimerizar, y que contienen una agrupación  $\text{>C} = \text{CH}_2$ , con un compuesto de fórmula:



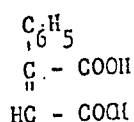
en la que:

25  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  designan, independientemente uno del otro, hidrógeno, halógeno, una agrupación ácido sulfónico, alcohol, arilo, aralcohol, y

$\text{X}$  e  $\text{Y}$  designan  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ -alcohol,  $\text{O}$ -arilo o halógeno, o bien  $\text{X}$  e  $\text{Y}$  designan juntos  $\text{O}$ .

30 A título de compuestos de este tipo se pueden utilizar, por ejemplo, los ácidos etileno- $\alpha, \beta$ -dicarboxí

licos tales como el ácido maleico, fumárico, itacónico, citracónico, fenilmaleico, de fórmula:



5

así como los ácidos bencilmaleico, dibencilmaleico, etilmaleico, o un anhídrido de estos ácidos tal como el anhídrido maleico, así como otros derivados, tales como los ésteres o cloruros de ácido.

10

A título de compuestos que se pueden polimerizar, y que contienen una agrupación  $\text{>C} = \text{CH}_2$ , se pueden citar, por ejemplo, los ésteres vinílicos, éteres vinílicos, haluros vinílicos, derivados fenilvinílicos, tales como estireno, ácido acrílico y sus ésteres, y los ésteres de ácido cinámico, etc.

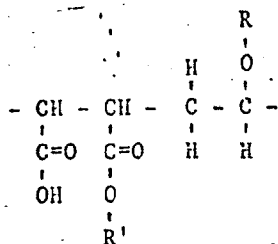
15

Estos polímeros están descritos en la patente de los EE.UU. 2.047.398, incorporada en la presente descripción como anterioridad.

20

Estos copolímeros pueden estar eventualmente esterificados. Se citan compuestos particularmente apreciados en la patente de los EE.UU. 2.723.248 y patente de los EE.UU. 2.102.113, incorporadas en la descripción como anterioridad, de unidad:

25



30

donde R representa un grupo alcoholilo de 1 a 4 carbonos, como

por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo;

R' representa un grupo alcohol de 1 a 8 carbonos, por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, isooctilo, etc.

Otros polímeros de este tipo, utilizables según la invención, son copolímeros de anhídrido maleico y una olefina, que tienen 2 a 4 átomos de carbono, esterificados parcialmente (50-70%) con un alcohol que tiene 1 a 4 átomos de carbono, tales como se describen en la patente británica 839.805, incorporada como anterioridad en la descripción.

Los copolímeros resultantes de la copolimerización:

a) de un anhídrido de ácido insaturado, tal como anhídrido maleico, citracónico, itacónico.

b) de un éster alílico o metalílico tal como acetato, propionato, butirato, hexanoato, octanoato, dodecanoato, octodecanoato, pivalato, neoheptanoato, neo octanoato, neodecanoato, etil-2-hexanoato, tetrametil-2,2,4,4-valerato e isopropil-2-dimetil-2,3-butilato de alilo o de metalilo.

Las funciones anhídrido están monoesterificadas con ayuda de un alcohol alifático tal como metanol, etanol, propanol, isopropanol y n-butanol, o bien amidificadas con ayuda de una amina alifática, cíclica o heterocíclica, tal como propilamina, isopropilamina, butilamina, dibutilamina, hexilamina; dodecilamina, morfolina, piperidina, pirrolidina y N-metilpiperazina, así como los terpolímeros resultantes de la copolimerización de los monómeros de los anteriores párrafos a) y b) con una acrilamida o metacrilamida, tal como N-terc-butylacrilamida, N-octylacrilamida, N-decilacrilamida,

mida, N-dodecilacrilamida, N- [(dimetil-1,1)-propil-1]-acrilamida, N- [(dimetil-1,1)-butil-1]-acrilamida, N- [(dimetil-1,1)-pentil-1]-acrilamida, así como las metacrilamidas correspondientes, estando las funciones anhídrido esterificadas o amidificadas como se ha indicado antes. El copolímero, eventualmente, puede estar aún copolimerizado con  $\alpha$ -olefinas, tales como propeno-1, buteno-1, hexeno-1, dodeceno-1, hexadeceno-1 y octadeceno-1; éteres vinílicos tales como éter metilvinílico, éter etilvinílico, éter propilvinílico, éter isopropilvinílico, éter butilvinílico, éter hexilvinílico, éter dodecilvinílico, éter hexadecilvinílico y éter octadecilvinílico; ésteres acrílicos o metacrílicos tales como los acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, N,N-dimetilamino-2-etilo; de dihidroxi-2,3-propilo y de  $\omega$ -metil o -etilpolietilenglicol, y eventualmente el ácido acrílico o metacrílico o la N-vinilpirrolidona para los terpolímeros. Tales polímeros están descritos en las solicitudes de patente francesa 76 13 929, 76 20 917, incorporadas como anterioridades.

Se pueden citar igualmente los polímeros derivados de los ácidos o anhídridos maleico e itacónico antes mencionados, y sus copolímeros con un monómero no saturado monoetilénico, tal como etileno, vinilbenceno, acetato de vinilo, éter vinilmetílico, acrilamida, eventualmente hidrolizados.

Entre estos polímeros, los más particularmente preferidos son los productos vendidos bajo las denominaciones Gantrez AN 119, 139, 149, 169, que son copolímeros de anhídrido maleico-éter metilvinílico (1:1), y Gantrez ES

225, 335, 425, 435, que son, respectivamente, el éster monoetílico, éster monoisopropílico y éster monobutílico de poli(éter metilvinílico-ácido maleico), vendidos por la sociedad General Anilin; EMA 1325, vendido por la sociedad  
5 MONSANTO, que es el (poli)etilenmaleato de n-butilo.

Otros polímeros aniónicos utilizables según la invención son:

14 - Las poliacrilamidas que comprenden agrupaciones carboxilato, tal como el producto vendido bajo la  
10 denominación Cyanamer A 370, por la sociedad American Cyanamid.

15 - Los copolímeros de ácido acrílico o metacrílico en forma de su sal alcalina, tal como sódica, y de alcohol vinílico, como el producto vendido bajo la denominación  
15 Hydagen F por la sociedad Henkel.

16 - Los copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotónico con ésteres acrílico o metacrílico o un éter alcoholvinílico, según se describe en la patente francesa  
20 1.472.926.

17 - Los copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotónico y de al menos otro monómero, elegido entre los ésteres vinílico, alílico y metálico de cadena larga de carbono, tal como se describen en la patente francesa  
25 1.517.743.

18 - Los copolímeros constituidos por 40 a 90% de vinilpirrolidona, de 40 a 50% de un monómero de un éster vinílico, y de 20 a 30% de un ácido carboxílico insaturado, tal como se describe en la patente francesa 2.042.522.

19 - Los polímeros coloreados a base de anhídrido maleico, tal como se describen, sobre todo, en las patentes  
30

francesas 1.498.464 y 1.517.862.

5 Entre los polímeros aniónicos derivados de ácido carboxílico, los preferidos son, por una parte, los derivados de ácido crotónico, y en particular los polímeros que comprenden al menos un monómero diferente del acetato de vinilo, y los polímeros injertados y eventualmente re-  
ticularados, y por otra parte los derivados de ácido acrílico o metacrílico.

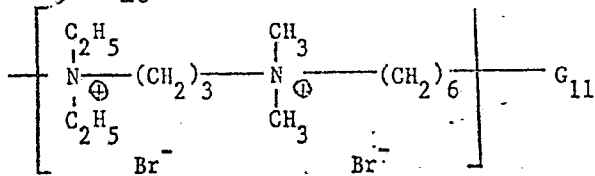
10 Otra clase de polímeros aniónicos que dan resultados particularmente ventajosos está constituida por los polímeros definidos en el párrafo 13.

15 Según una variante de la invención, en ciertos casos es posible fijar el polímero aniónico sobre los cabellos formando primero un complejo con el polímero catiónico. Por ello se pueden utilizar complejos formados en el momento de la mezcla, o bien complejos preparados previamente, eventualmente vendidos en esa forma.

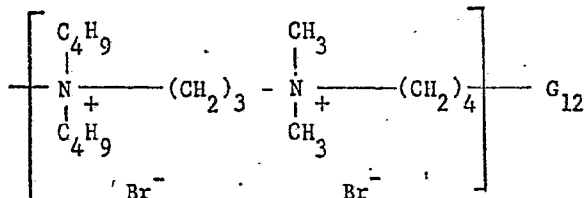
20 A título de ejemplo se pueden citar los complejos igualmente denominados polisales, resultantes de la formación de complejo entre uno de los polímeros catiónicos y cualquiera de los polímeros aniónicos antes definidos. Los complejos preferidos son aquellos resultantes de la formación de complejo, en proporciones estequiométricas, entre un polímero fuertemente catiónico, tal como los polímeros  
25 cíclicos definidos en el párrafo 2 o los polímeros cuaternarios del párrafo 5, y un polímero aniónico del tipo antes definido.

30 Unos complejos particularmente preferidos son aquellos resultantes de la formación de complejo entre polímeros catiónicos de unidades  $G_1, G_2, G_3, G_4, G_5, G_6, G_7,$

G<sub>8</sub>, G<sub>9</sub>, G<sub>10</sub>, o bien de unidad:



5



10 y polímeros aniónicos tales como las sales de ácidos poliestirenosulfónicos, tales como los productos vendidos bajo la denominación Flexan, antes definidos, los polímeros derivados de ácido crotonico, tales como el terpolímero de ácido crotonico/acetato de vinilo y polietilenglicol  
 15 definido en el párrafo 2, los terpolímeros de acetato de vinilo, ácido crotonico y éster vinílico, definidos en el párrafo 8, tal como el polímero denominado 28-29-30, la sal sódica de carboximetilcelulosa.

20 Otros complejos de polisales utilizables según la invención son aquellos descritos en las patentes francesas 2.251.843 y 2.198.976.

Los complejos preparados de antemano se utilizan, para los fines de la invención, por puesta en solución con ayuda de un agente tensioactivo, tal como los citados más  
 25 adelante.

La presente invención tiene igualmente por objeto la combinación de polímeros catiónicos y de polímeros aniónicos con un polímero no iónico o anfótero.

Entre los polímeros anfóteros se pueden citar más particularmente los polímeros resultantes de la alcoholila-  
 30

ción de las poliamino-amidas reticuladas definidas en los párrafos 8 y 9 de la descripción de los polímeros catiónicos, pudiendo ser el agente de alcoholación el ácido acrílico, ácido cloroacético, una alcanosultona tal como la propanosultona o butanosultona. A título de ejemplo, se pueden mencionar el polímero K IX, resultante de la alcoholación con cloroacetato de sosa del polímero K Ia, o K X, resultante de la alcoholación con propanosultona del polímero K Ia.

Las composiciones según la presente invención se preparan según procedimientos habitualmente utilizados en este campo, con vistas a obtener una mezcla que comprende al menos un polímero catiónico y al menos un polímero aniónico, en medio acuoso.

Se puede proceder, sobre todo antes de mezclar, a la neutralización de los polímeros difícilmente solubles tal cual en medio acuoso, con vistas a obtener la asociación según la presente invención.

Como se ha mencionado antes, en algunos casos será necesario, cuando la asociación según la presente invención conduce a un precipitado, volver a añadir un agente de solubilización, elegido de preferencia entre los agentes tensioactivos y disolventes aceptables en cosmética.

La presente solicitud, por tanto, tiene igualmente por objeto, según una variante de la presente invención, una composición cosmética esencialmente caracterizada por el hecho de que contiene al menos un polímero catiónico, al menos un polímero aniónico, tal como se han definido antes, y al menos un agente de solubilización.

Los agentes de solubilización utilizados según

la presente invención pueden ser tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros, utilizados solos o en mezcla.

Entre los tensioactivos aniónicos se pueden citar, en particular, los compuestos siguientes, así como sus mezclas: sales alcalinas, sales de magnesio, sales amónicas, sales de amina o sales de aminoalcohol de los compuestos siguientes:

- alcohilsulfatos o sulfatos de éter alcohílico cuyo radical alcohilo es una cadena lineal que comprende 12 a 18 átomos de carbono, sulfatos de alcohilamida y sulfatos de éter que comprenden cadenas lineales que tienen 12 a 18 átomos de carbono, alcohilarilpoliétersulfatos y sulfatos de monoglicéridos,

- alcohilsulfonatos cuyo radical alcohilo es una cadena lineal que comprende 12 a 18 átomos de carbono,

- alcohilarilsulfonatos, sulfonatos de -olefina que comprenden cadenas lineales que tienen 12 a 18 átomos de carbono,

- n-alcanosulfonatos secundarios, mono- o dialcohilsulfosuccinatos, alcohilétersulfosuccinatos, alcohilamidassulfosuccinatos cuyo radical alcohilo está constituido por una cadena lineal que tiene de preferencia 12 a 18 átomos de carbono,

- alcohilsulfosuccinamatos cuyo radical alcohilo tiene una cadena lineal que comprende 12 a 18 átomos de carbono,

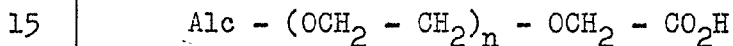
- alcohilsulfoacetatos cuyo radical alcohilo comprende una cadena lineal que tiene 12 a 18 átomos de carbono,

- alcoholpoliglicerolcarboxilatos,

- alcoholfosfatos, alcoholéterfosfatos cuyo radical alcoholito tiene una cadena de 12 a 18 átomos de carbono,

5 - alcohol sarcosinatos; alcoholpolipeptidatos, alcoholamidopolipeptidatos, alcoholisetonatos, alcoholtauratos, cuyo radical alcoholito tiene una cadena de 12 a 18 átomos de carbono,

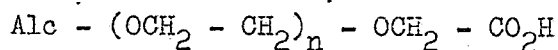
10 - ácidos grasos tales como el ácido oleico, ricinoleico, palmítico, esteárico, cáprico, láurico, mirístico, aráquico, behénico, isoesteárico, ácido lauroílqueratínico, ácidos de aceite de copra o de aceite de copra hidrogenado, ácidos carboxílicos de éteres poliglicólicos que responden a la fórmula:



20 donde el sustituyente Alc corresponde a una cadena lineal que tiene de 12 a 18 átomos de carbono, y donde n es un número entero comprendido entre 5 y 15, presentándose estos compuestos en forma de ácido libre o de sus sales antes citadas.

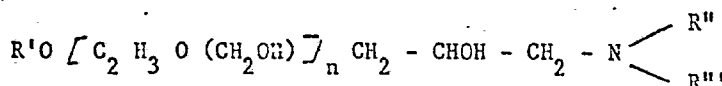
25 - Los tensioactivos más particularmente preferidos son el laurilsulfato sódico, laurilsulfato amónico, cetilestearilsulfato sódico, cetilestearilsulfato de trietanolamina, laurilsulfato de monoetanolamina, laurilsulfato de trietanolamina, lauriléter sulfato sódico oxietilenado (con 2,2 moles de óxido de etileno, por ejemplo) y lauriléter sulfato de monoetanolamina oxietilenado (con 2,4 moles de óxido de etileno, por ejemplo), el ácido tridecet-7-carboxílico o su sal sódica, y el compuesto de fórmula:

30



5 donde Alc significa una mezcla de radicales láurico y mi-  
 rístico, y n es igual a 10, la sal de trietanolamida del  
 ácido lauroilqueratínico, sulfosuccinato sódico de la mo-  
 noetanolamina láurica, oxietilamida de ácido graso de co-  
 pra sulfatado, lauroilsarcosinato sódico, hemisulfosucci-  
 nato sódico del alcohol láurico oxietilenado, sal sódica  
 de sulfonato de olefina, sal de trietanolamina del produc-  
 to de condensación de ácidos de copra y de hidrolizado de  
 10 proteínas animales, alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> oxietilenado con 10  
 moles de óxido de etileno carboximetilado y los n-alcano-  
 sulfonatos.

Entre los tensioactivos catiónicos que se pueden  
 utilizar, solos o en mezcla, se pueden citar en particular  
 15 sales de aminas grasas tales como acetatos de alcoholami-  
 nas, sales de amonio cuaternario tales como cloruros o bro-  
 muros de alcohol dimetilbencilamonio, de alcohol trimetilamo-  
 nio, de alcohol dimetilhidroxietilamonio, de dimetildies-  
 tearilamonio, de dimetildilaurilamonio, cloruro de acetyl  
 20 dimetildodecilamonio, metosulfatos de alcohol amidoetiltri-  
 metilamonio, lactatos de N,N-dimetilamino (o N,N-dietil-  
 amino) polioxietilcarboxilatos con 4 moles de óxido de  
 etileno, sales de alcohol piridinio, tales como cloruro de  
 1-(2-hidroxietil)-carbamoilmetilpiridinio, cloruro de N-(lau-  
 25 rilcolaminoformilmetil)-piridinio, derivados de imidazolina  
 tales como alcoholimidazolin, los compuestos catiónicos  
 que responden a la fórmula:



30

designando R' un radical alcohilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, o un radical alcohilarilo de cadena de alcohilo lineal o ramificada que comprende de 8 a 22 átomos de carbono, R'' y R''' designan radicales hidroxialcohilo inferiores separados, o radicales alcohileno reunidos entre ellos para formar un heterociclo; n es un número comprendido entre 0,5 y 10.

Entre los compuestos preferidos que responden a la fórmula anterior se pueden citar aquellos para los que:

10 a)  $R' = C_{12}H_{25}$ ,  $n = 1$ ;  $R'' = R''' = B$ - hidroxietilo

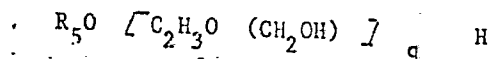
b)  $R' = C_{12}H_{25}$ ,  $n = 1$ ;  $R'' = R''' = 2$ - hidroxipropilo

En estos compuestos, los radicales alcohilo tienen de preferencia entre 1 y 22 átomos de carbono. Se pueden citar igualmente los compuestos de carácter catiónico tales como óxidos de amina, como los óxidos de alcohildimetilamina, u óxidos de alcohilaminoetildimetilamina.

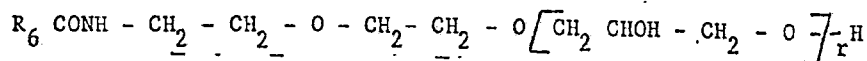
Entre los tensioactivos no iónicos que se pueden utilizar, eventualmente, en mezcla con los tensioactivos aniónicos antes mencionados, se pueden citar los productos de condensación de un monoalcohol, un  $\alpha$ -diol, un alcoholfenol, una amida o una diglicolamida, con glicidol, tal como por ejemplo, los compuestos que responden a la fórmula:

25  $R_4 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O})_p \text{H}$   
 en la que  $R_4$  designa un radical alifático, cicloalifático o arilalifático que tiene de preferencia entre 7 y 21 átomos de carbono, y sus mezclas, pudiendo comprender las cadenas alifáticas agrupaciones éter, tioéter o hidroximetileno, y donde p está comprendido entre 1 y 10 inclusive;  
 30 tal como se describe en la patente francesa 2.091.516; com

puestos que responden a la fórmula:



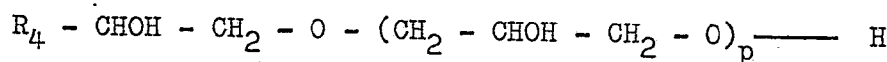
en la que  $R_5$  designa un radical alcoholilo, alquenido o alcoholilarilo, y  $q$  es un valor estadístico comprendido entre 1 y 10 inclusive; compuestos que responden a la fórmula:



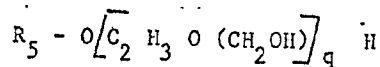
en la que  $R_6$  designa un radical o una mezcla de radicales alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que pueden comprender eventualmente una o varias agrupaciones hidroxilo, que tienen de 8 a 30 átomos de carbono, de origen natural o sintético, y  $r$  representa un número entero o decimal de 1 a 5, y designa el grado de condensación medio.

Otros compuestos que entran en esta clase son alcoholes, alcoholifenoles, ácidos grasos polietoxilados o poliglicerinados de cadena grasa lineal o ramificada, que comprende 8 a 18 átomos de carbono, y que contienen con más frecuencia 2 a 30 moles de óxido de etileno. Se pueden citar igualmente copolímeros de óxido de etileno y de propileno, condensados de óxidos de etileno y de propileno con alcoholes grasos, amidas grasas polietoxiladas, aminas grasas polietoxiladas, etanolamidas, ésteres de ácidos grasos con glicol, ésteres de ácidos grasos con sorbita, y ésteres de ácidos grasos con sacarosa.

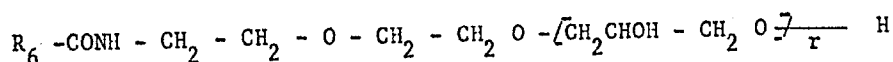
Entre estos tensioactivos no iónicos, los más particularmente preferidos responden a la fórmula:



donde  $R_4$  designa una mezcla de radicales alcoholilo que tienen entre 9 y 12 átomos de carbono, y  $p$  tiene un valor estadístico de 3,5;



donde R designa  $C_{12}H_{25}$  y q tiene un valor estadístico de 4 a 5;



5 donde  $R_6$  designa una mezcla de radicales derivados de los ácidos láurico, mirístico, oleico y de copra, y r tiene un valor estadístico de 3 a 4.

Los alcoholes grasos oxietilenados o poliglicerinados preferidos son el alcohol oleico polioxietilenado con 10 moles de óxido de etileno, alcohol láurico oxietilenado con 12 moles de óxido de etileno, alcohol cetílico oxietilenado con 6 a 10 moles de óxido de etileno, alcohol cetilestearílico oxietilenado con 3 a 10 moles de óxido de etileno, alcohol estearílico con 2, 10, 15 o 20 moles de  
 15 óxido de etileno, nonilfenol oxietilenado con 9 moles de óxido de etileno, octilfenol oxietilenado con 5,5 moles de óxido de etileno, alcohol oleico poliglicerinado con 4 moles de glicerina, y los alcoholes grasos sintéticos  $C_9-C_{15}$  polioxietilenados con 3 a 12 moles de óxido de etileno,  
 20 estearato de polioxietileno con 50 moles de óxido de etileno, monolaurato de sorbitán polioxietilenado con 20 moles de óxido de etileno, y el policondensado de óxido de etileno y propilenglicol.

Entre los tensioactivos anfóteros que se pueden  
 25 utilizar, se pueden citar más particularmente los alcoholaminomono- y dipropionato, betaínas tales como las N-alcoholbetaínas, N-alcohilsulfobetainas, N-alcoholamidobetainas, cicloimidinios como las alcoholimidazolinias, los derivados de asparagina tales como la N,N-dialcoholaminoalcohol-N-2-alcoholo(graso)-asparagina.  
 30

La agrupación alcohilo, en estos tensioactivos, designa de preferencia una agrupación que tiene entre 1 y 22 átomos de carbono.

5 Otros agentes de solubilización utilizados en los fines de la presente invención son disolventes aceptables en cosmética, tales como monoalcoholes, polialcoholes, éteres de glicol, ésteres de glicoles, ésteres de ácidos grasos, y cloruro de metileno, utilizados solos o en mezcla.

10 Entre los monoalcoholes se pueden citar los alcoholes inferiores que tienen entre 1 y 4 átomos de carbono, tales como etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, butanol-2, terc-butanol, alcohol n-amílico, alcohol isoamílico, alcohol hexadecílico, 1-octildecanol-1, 1-octildecanol-1, 2-dodeciletanol, alcohol oleico, alcohol bencílico, ciclohexanol, metilciclohexanol, alcohol furfúrico y alcohol feniletílico.

20 Entre los polialcoholes se pueden citar los alcohilenglicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, alcohol ricinoleico y glicerina.

25 Entre los éteres de glicoles, aquellos más particularmente preferidos son los éteres de monoalcohilo de mono-, di- y trietilenglicol, como por ejemplo, el éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol; éteres monoalcohólicos de mono-, di- y tripropilenglicol, como el éter monometílico de propilenglicol; éteres monoalcohólicos de butilenglicol, y éteres monoalcohólicos de

30

05048

polietilenglicol.

Entre los ésteres, los más particularmente utilizables para los fines de la invención son: acetato de éter monometílico de etilenglicol, acetato de éter monoetilico de etilenglicol, ésteres de ácidos grasos y alcoholes inferiores, como el miristato o palmitato de isopropilo.

No hay que decir que los agentes tensioactivos antes citados se pueden utilizar no solo como agentes solubilizadores, que impiden la formación de un precipitado resultante de la interacción del polímero catiónico y del polímero aniónico en el seno del vehículo acuoso, sino también para aprovechar, ya sea simultánea o independientemente del efecto antes mencionado, sus propiedades de formación de espuma, humectante, detergente, dispersante o emulsionante.

Los polímeros catiónicos, solos o en combinación con otros polímeros de este tipo, están presentes a razón de 0,01 a 10%, y de preferencia de 0,05 a 5%, en peso, en relación al peso total de la composición.

Los polímeros aniónicos, solos o en combinación con otros polímeros de este tipo, están presentes a razón de 0,01 a 10%, y de preferencia de 0,02 a 5%, en relación al peso total de la composición.

La proporción en peso entre polímero catiónico y polímero aniónico varía generalmente entre 0,1 y 60, ventajosamente entre 0,4 y 50 aproximadamente, y de preferencia entre 0,4 y 20.

Cuando la composición contiene igualmente un agente de solubilización elegido entre tensioactivos o disolventes aceptables en cosmética, pudiendo ser este agente un

solo agente del tipo antes mencionado, o una mezcla de dos o más agentes del tipo antes definido, está presente a razón de 0,1 a 70%, y de preferencia de 0,5 a 50%, del peso total de la composición.

5 La proporción entre agente de solubilización y polímeros catiónico y aniónico varía de preferencia entre 0,5 y 200 aproximadamente, y más en particular entre 0,5 y 50 aproximadamente.

10 Las composiciones según la presente invención se pueden utilizar tal cual, con vistas al tratamiento de cabellos o de la piel, o pueden servir "de base o soporte" que entra en formulaciones cosméticas que comprenden igualmente una proporción adecuada de producto activo, y destinadas a ser aplicadas sobre la piel, cabellos o uñas, con  
15 vistas a protegerlos contra las agresiones de los agentes atmosféricos rayos actínicos, así como para favorecer la acción de cualquier otro producto activo destinado a piel, cabellos o uñas.

20 Las composiciones según la presente invención se pueden presentar en forma de soluciones acuosa o hidroalcohólica, de crema, leche, gel, dispersión o emulsión.

Pueden contener, además del o de los polímeros catiónicos y del o de los polímeros aniónicos, coadyuvantes habitualmente utilizados en cosmética, tales como per-  
25 fumes, colorantes que pueden tener por función colorear o la propia composición o los cabellos o la piel, agentes conservadores, agentes secuestradores, agentes espesantes, agentes emulsionantes, agentes suavizadores, sinérgicos, agentes de superficie aniónicos, catiónicos, no iónicos o  
30 anfóteros, polímeros no iónicos o anfóteros, o estabiliza-

dores de espuma, según la aplicación contemplada.

5 Cuando las composiciones cosméticas según se han  
definido antes se utilizan para el tratamiento de los ca-  
bellos, se pueden presentar más particularmente en forma  
de cremas de tratamiento que se pueden aplicar después o  
antes de la coloración o descoloración, antes o después de  
un tratamiento con champú, antes o después de una permanen-  
te, y pueden adoptar igualmente la forma de productos de  
coloración, de champús, lociones para aclarar, a aplicar  
10 antes o después del champú, antes o después de coloración  
o descoloración, antes o después de permanente, de lociones  
para marcar, lociones para cepillado o lociones reestruc-  
turadoras.

15 Cuando las composiciones según la presente inven-  
ción constituyen cremas de tratamiento o leches a aplicar  
antes o después de coloración o descoloración, antes o des-  
pués de tratamiento con champú, o antes o después de perma-  
nente, se formulan esencialmente a base de jabones o de alco-  
holes grasos, en presencia de emulsionantes, o a base de  
20 alcoholes grasos polietoxilados o poliglicerinados.

Los jabones pueden estar constituidos a partir  
de ácidos grasos naturales o sintéticos que tienen de 12  
a 22 átomos de carbono, tales como el ácido láurico, ácido  
mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido ricinoleico,  
25 ácido esteárico y ácido isoesteárico, ácido aráquico, ácido  
behénico, a concentraciones comprendidas de preferencia en-  
tre 10 y 30%, y de agentes alcalinizadores tales como hi-  
dróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, monoetanolam-  
mina, dietanolamina, trietanolamina, solos o en mezcla.

30

Los alcoholes grasos utilizables en las cremas

son alcoholes naturales o sintéticos que tienen entre 12 y 18 átomos de carbono. Entre estos alcoholes grasos se pueden citar, en particular, los alcoholes derivados de los ácidos grasos de copra, alcohol tetradecílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol hidroxiestearílico, a concentraciones comprendidas entre 0,5 y 25%.

Los emulsionantes utilizables en las composiciones según la presente invención pueden ser los tensioactivos aniónicos y no iónicos antes mencionados. Los emulsionantes no iónicos están presentes a razón de 0,5 a 25% en peso, y se utilizan de preferencia los alcoholes grasos oxietilenados o polioxietilenados antes definidos.

Los emulsionantes aniónicos están presentes a concentraciones comprendidas entre 0,5 y 15% en peso. Se utilizan de preferencia los sulfatos de alcohol, oxietilenados o no, antes definidos.

Los alcoholes grasos polietoxilados o poliglicerinados están constituidos por alcoholes grasos de cadena grasa lineal o ramificada, que comprenden 8 a 18 átomos de carbono y que contienen, lo más frecuentemente, 2 a 30 moles de óxido de etileno, de preferencia 2 a 10 o 1 a 10 moles de glicerina, y de preferencia 1 a 6.

Los alcoholes grasos poliglicerinados preferidos son el alcohol estearílico o el alcohol cetílico poliglicerinado con 2 moles de glicerina.

Los alcoholes grasos polietoxilados o poliglicerinados están presentes a concentraciones comprendidas entre 0,5 y 25%.

Las cremas pueden contener, además de los polí-

meros, coadyuvantes habitualmente utilizados en tales composiciones, tales como amidas grasas y alcoholes grasos, cuando están constituidas a base de jabones.

5 Entre los ácidos grasos se utilizan de preferencia mono- o dietanolamidas de los ácidos derivados de la copra, de ácido láurico, ácido oleico o ácido esteárico, a concentraciones comprendidas entre 0 y 10% en peso, y de preferencia de 1 a 4%.

10 El pH de estas cremas y leches está comprendido entre 3 y 9, y de preferencia entre 5 y 9.

15 Cuando las composiciones según la invención constituyen cremas de coloración, contienen además del o de los polímero(s) catiónico(s) y del o de los polímero(s) aniónico(s) diferentes ingredientes que permiten presentarlas en forma de cremas antes definidas, a las que se añaden un agente alcalinizador y colorantes, y los coadyuvantes habitualmente utilizados, tales como antioxidantes, secuestrantes, etc.

20 El pH de estas composiciones está comprendido en general entre 9 y 11, y se puede regular por adición de un agente alcalinizador apropiado en el soporte de tinción, tal como por adición de amoníaco, alcoholaminas, alcanolaminas como las mono-, di- o trietanolaminas, triisopropilamina, o sus mezclas, alcoholalcanolaminas, aminometilpropanol, aminometilpropanodiol, hidróxido sódico o potásico, 25 carbonatos amónico, sódico o potásico, etc. Todos estos compuestos se utilizan solos o en mezcla.

30 Los colorantes pertenecen a la clase de los colorantes de oxidación, a los que se pueden añadir colorantes directos, tales como colorantes azoicos, de antraquinona,

derivados nitrados de la serie bencénica, indaminas, indoanilinas, indofenoles y/u otros colorantes de oxidación, tales como los leucoderivados de estos compuestos.

5 Los colorantes de oxidación son compuestos aromáticos del tipo de diaminas, aminofenoles o fenoles. Estos compuestos no son generalmente colorantes por ellos mismos, sino que se transforman en colorantes por condensación, en presencia de un medio oxidante constituido generalmente por agua oxigenada. Entre estos colorantes de oxidación se distinguen por una parte las bases, que son derivados llamados para u orto, elegidos entre las diaminas y los aminofenoles, y por otra parte los compuestos llamados modificadores o acopladores, que son derivados llamados meta, elegidos entre las meta-diaminas, m-aminofenoles, m-difenoles y fenoles.

10

15

Las bases de oxidación más particularmente utilizadas son p-fenilendiaminas, eventualmente sustituidas en el átomo de nitrógeno o en el núcleo aromático con agrupaciones tales como agrupaciones alcohilo que tienen de preferencia 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialcohilo que tiene de preferencia 1 a 4 átomos de carbono; halógeno, alcoxi que tiene de preferencia 2 a 4 átomos de carbono. Entre estos compuestos se pueden mencionar más particularmente la p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, cloro-p-fenilendiamina, p-aminodifenilamina, o-fenilendiamina, o-toluilendiamina, 2,5-diaminoanisol, o-aminofenol y p-aminofenol, l-amino-4-(2-metoxietil)-aminobenceno.

20

25

Los acopladores más particularmente utilizados son sobre todo la m-fenilendiamina, m-toluilendiamina, 2,4-diaminoanisol, m-aminofenol, pirocatecol, resorcina, hidroquinona,

30

-naftol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 2,6-diaminopiridina,  
1-(2-hidroxietoxi)-2,4-diaminobenceno.

5 Cuando las composiciones según la presente invención constituyen champús, contienen además del o de los polímero(s) catiónico(s) y del o de los polímero(s) aniónico(s) al menos un tensioactivo aniónico, catiónico, no iónico o anfótero, tal como, más en particular, aquellos definidos antes o sus mezclas.

10 En estos champús, la concentración de detergente o tensioactivo está generalmente comprendida entre 3 y 50% en peso, en relación al peso total de la composición, y de preferencia de 3 a 20%; el pH está generalmente comprendido entre 3 y 10.

15 Los champús más particularmente preferidos tienen un pH comprendido entre 5 y 9.

Las composiciones según la invención se pueden presentar igualmente en forma de lociones, que pueden ser lociones para peinar o lociones para dar forma, llamadas igualmente lociones para cepillar, lociones no aclaradas para refuerzo de marcado, lociones aclaradas llamadas igualmente para aclarar, etc.

20 Se entiende por lociones para dar forma o lociones para cepillar las lociones aplicadas tras el champú, y que favorecen la puesta en forma de la cabellera, siendo efectuada dicha puesta en forma con cabellos mojados, con ayuda de un cepillo, al mismo tiempo que se secan los cabellos con ayuda de un secador manual.

25 Se entiende por lociones no aclaradas para refuerzo de marcado una loción aplicada tras un champú y antes de marcar; esta loción, que no se elimina por aclarado,

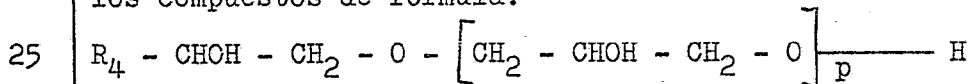
facilita el ulterior marcado y mejora su duración.

Estas lociones comprenden, generalmente en solución acuosa, alcohólica o hidroalcohólica, al menos un polímero catiónico y al menos un polímero aniónico tales como se han definido antes. Pueden contener además polímeros no iónicos y anfóteros, y agentes contra la formación de espuma.

Las lociones aclaradas son soluciones que se aplican antes o después de la coloración, antes o después de la descoloración, antes o después de la permanente, antes o después de un champú, o entre dos tiempos de un champú, para obtener un efecto de acondicionamiento de los cabellos, y que se aclaran tras un tiempo de aplicación.

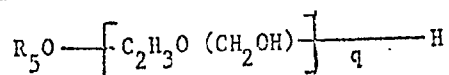
Estas composiciones pueden ser soluciones acuosas o hidroalcohólicas que comprenden eventualmente tensioactivos, emulsiones o geles. Estas composiciones pueden estar igualmente a presión, en aerosol.

Los tensioactivos que se pueden utilizar en las soluciones son esencialmente tensioactivos no iónicos o catiónicos, del tipo de los antes descritos para las composiciones de champú, y en particular productos de condensación de un monoalcohol, un  $\alpha$ -diol, un alcoholfenol, una amida o una diglicolamida, con glicidol, tal como por ejemplo, los compuestos de fórmula:



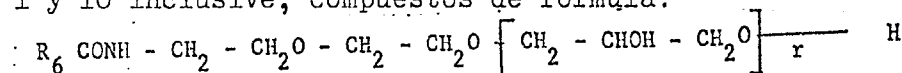
en la que  $R_4$  designa un radical alifático, cicloalifático o arilalifático que tiene 7 a 21 átomos de carbono, y sus mezclas, pudiendo comprender las cadenas alifáticas agrupaciones éter, tioéter e hidroximetileno, y  $p$  designa un valor estadístico que varía de 1 a 10 inclusive; compuestos

de fórmula:



en la que  $R_5$  designa un radical alcoholo, alqueno o alcohilarilo, y  $q$  designa un valor estadístico que varía entre

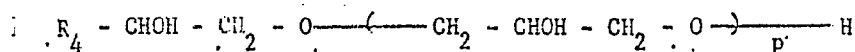
5 1 y 10 inclusive; compuestos de fórmula:



en la que  $R_6$  es un radical alifático que puede comprender eventualmente una o varias agrupaciones OH que tienen de 8 a 30 átomos de carbono,  $r$  representa un número entero o decimal comprendido entre 1 y 5.

10

Entre estas composiciones, las más particularmente preferidas para los fines de la invención contienen un agente tensioactivo no iónico de fórmula:



15

donde  $R_4$  designa una mezcla de radicales alcoholo que tienen de 9 a 12 átomos de carbono, y  $p$  tiene un valor estadístico de 3,5.

Se pueden utilizar igualmente alcoholes, alcohol fenoles, ácidos grasos polietoxilados o poliglicerinados de cadena grasa lineal que tienen entre 8 y 18 átomos de carbono, y que comprenden más frecuentemente 2 a 15 moles de óxido de etileno. La concentración de agentes tensioactivos puede variar entre 0 y 10%, y de preferencia de 0,5 a 7%.

25

Se pueden añadir a estas composiciones tensioactivos aniónicos o anfóteros.

Cuando las composiciones se presentan en forma de emulsión, pueden ser no iónicas o aniónicas. Las emulsiones no iónicas están constituidas principalmente por una mezcla de aceites y/o alcoholes grasos, y de alcoholes grasos

30

polietoxilados, tales como los alcoholes estearílicos o cetilestearílicos polietoxilados. Se pueden añadir a estas composiciones agentes catiónicos tales como, por ejemplo, los antes definidos.

5 Las emulsiones aniónicas están constituidas a partir de jabones. Así, se pueden citar la emulsión constituida por estearato de glicerina autoemulsionable, vendida bajo la denominación INWITOR 960 K por la sociedad DYNAMIT NOBEL, y las emulsiones constituidas por una combinación de monoestearato de glicerina con ésteres de ácido cítrico, o bien con alcoholes grasos, y lipopéptidos, o con estearato alcalinos, vendidos respectivamente bajo las denominaciones LAMEFORM ZEM, PLM y NSM, por la sociedad GRUNAU.

10 Cuando las composiciones se presentan en forma de geles, contienen espesantes, en presencia o no de disolventes. Los espesantes utilizables pueden ser alginato sódico o goma arábica, o derivados celulósicos tales como metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa. Así se puede obtener igualmente un espesamiento de las lociones, por mezcla de polietilenglicol y estearato o diestearato de polietilenglicol, o con una mezcla de ésteres fosfóricos y amidas.

15 La concentración de espesantes puede variar de 0,5 a 30%, y de preferencia de 0,5 a 15% en peso. El pH de las lociones aclaradas, llamadas igualmente de aclarado, puede variar de 2 a 9,5.

20 Cuando las composiciones antes citadas están a presión en aerosol, se pueden utilizar a título de gases

propulsores el gas carbónico, nitrógeno, óxido nitroso, los hidrocarburos volátiles tales como butano, isobutano, propano, o de preferencia hidrocarburos clorados o fluorados (vendidos bajo el nombre de Freon por DU FONT DE NEMOURS) y que pertenecen en particular a las clases de los fluoroclorohidrocarburos, tales como el diclorodifluorometano o Freon 12, diclorotetrafluoroetano o Freon 114, y tricloromonofluorometano o Freon 11. Estos propulsores se pueden utilizar solos o en combinaciones, y se puede emplear en particular una mezcla de Freon 114-12, en proporciones que varían entre 40:60 y 80:20. A título de hidrocarburo clorado se puede citar el cloruro de metileno.

Las composiciones según la presente invención pueden constituir, por fin, lociones reestructuradoras, y contener productos que refuerzan la cadena queratínica de los cabellos. Se utilizan con este fin productos que pertenecen a la clase de los derivados metilolados, y sobre todo del tipo de los descritos en las patentes francesas 1.527.085 y 1.519.979, presentadas por la firma solicitante.

La asociación según la invención, en fin, se puede utilizar en composiciones destinadas a desrizar u ondular los cabellos, que contienen además de los polímeros unos reductores tales como sulfitos o tioglicolatos, utilizados conjuntamente con composiciones neutralizadoras.

Los perfumes utilizables en estas composiciones son perfumes aceptables en cosmética, y están presentes en cantidades que varían de preferencia entre 0,1 y 0,5% en peso.

Los colorantes destinados a conferir a las composiciones, según la invención, una coloración están presen-

tes a razón de 0,001 a 0,5% en peso.

Cuando las composiciones según la presente invención se preparan con vistas a una aplicación sobre la piel, se pueden presentar en forma de lociones para después del afeitado, o de agua de aseo o espumas para afeitar.

Las lociones para después del afeitado y las aguas de aseo se presentan en forma de solución hidroalcohólica que contiene, de preferencia, un alcanol inferior que comprende 1 a 4 átomos de carbono, tal como, de preferencia, etanol o isopropanol, y que comprende los coadyuvantes habitualmente utilizados, tales como agentes suavizadores, agentes cicatrizantes y perfumes.

En el caso de las aguas de aseo, los perfumes están presentes en cantidades superiores a las antes mencionadas, y pueden ir hasta aproximadamente 3% en peso, según la naturaleza de éste.

Cuando la composición se presenta en forma de espuma para afeitar, contiene generalmente jabones añadidos, eventualmente ácidos grasos, estabilizadores de espuma, suavizadores tales como glicerina.

Se puede acondicionar en un dispositivo de aerosol, en presencia de gases propulsores, según técnicas bien conocidas.

Como se ha mencionado antes, las composiciones antes definidas pueden igualmente servir de soporte o de base en forma de solución acuosa o hidroalcohólica, de crema, de gel, de dispersión, o de emulsión, para formulaciones cosméticas de tratamiento de la piel.

Estas composiciones se pueden utilizar igualmente en el tratamiento de las uñas, en cuyo caso la asocia-

ción según la invención permite no solo fijar los polímeros aniónicos a las uñas, sino sobre todo endurecerlas y hacerlas más brillantes; se utilizan en presencia de disolventes y de otros ingredientes habitualmente utilizados.

5 Por último, estas composiciones se pueden utilizar en el tratamiento de materias queratínicas distintas, tales como la lana.

Los diferentes coadyuvantes que se pueden utilizar en estas composiciones son bien conocidos en el estado de la técnica, y pueden ser del tipo de aquellos descritos más particularmente en relación con las composiciones de tratamiento de los cabellos.

10 Las composiciones según la invención se pueden acondicionar y conservar de diferentes maneras, como se ha indicado antes.

Una realización ventajosa consiste, sin embargo, en un acondicionamiento en forma liofilizada, lo que tiene como ventaja el asegurar una conservación mejor de las composiciones según la invención.

20 Esta manera de proceder permite, además, preparar la asociación según la invención bajo condiciones, tales como de pH, diferentes de las normalmente utilizadas para una buena unión con las materias queratínicas, condiciones que evitan una precipitación no deseada. Permite igualmente re-  
25 mediar la degradación por envejecimiento (tal como amarilleamiento) de ciertas asociaciones.

Se obtienen resultados notables para composiciones para aclarar que contienen un polímero catiónico elegido entre las poliamino-amidas eventualmente reticuladas, tal como se han definido en los párrafos 7, 8, 9, 10 y 11,

30

asociadas con los diferentes polímeros aniónicos; siendo las asociaciones más particularmente preferidas aquellas con los polímeros de unidades de anhídrido maleico del párrafo 13, con unidades de ácido crotónico injertadas y eventualmente reticuladas, o que comprenden más de uno de otro monómero diferente del acetato de vinilo, con unidades de ácido acrílico o metacrílico, los derivados de ácido sulfónico.

Otra realización preferida de la invención consiste en la combinación de un polímero catiónico, elegido entre las polialcohlenaminas definidas en el párrafo 12, con uno cualquiera de los polímeros aniónicos, y de preferencia los antes indicados.

Se obtienen resultados particularmente ventajosos por combinación de las asociaciones preferidas antes definidas, con agentes tensioactivos débilmente aniónicos o no iónicos, o una mezcla de ellos. Por tensioactivos débilmente aniónicos se entienden los derivados carboxilados, tales como alcoholpolipeptidatos, sales de lipoaminoácidos, alcoholpoliglicerilcarboxilatos, ácidos carboxílicos de éter poliglicólico. Los tensioactivos no iónicos más particularmente preferidos son los compuestos de fórmula  $R_4 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O})_p - \text{H}$  antes definidos.

Una realización ventajosa de la invención está constituida por la asociación de un polímero catiónico fuertemente sustantivo, del tipo de los polímeros cíclicos definidos en el párrafo 2, o de los polímeros cuaternarios del párrafo 5, con un polímero aniónico cualquiera, y de preferencia con los polímeros aniónicos preferidos indicados antes.

Una puesta en práctica interesante de esta realización está constituida por la asociación, con los polímeros antes definidos, de un agente tensioactivo aniónico y, de preferencia, los sulfatos, sulfonatos, succinatos, succinamatos, acetatos, fosfatos, sarcosinatos, antes definidos.

La asociación según la invención permite igualmente obtener resultados interesantes con polímeros catiónicos poco sustantivos, del tipo de los polímeros de éter de celulosa del párrafo 1, con unidades de ácido acrílico o metacrílico, descritos en la patente francesa 2.189.434, del párrafo 3, los derivados de vinilpirrolidona del párrafo 6, del párrafo 13, con uno cualquiera de los polímeros aniónicos, y, de preferencia, con los que comprenden en su cadena unidades sulfónicas, ácido crotónico, ácido acrílico o metacrílico y derivados de anhídrido maleico. Estas asociaciones son interesantes, sobre todo para reducir la electricidad estática en los cabellos.

Los polímeros catiónicos del tipo de los descritos en el párrafo 4, que comprenden en sus cadenas un radical con dos funciones amina, tal como piperazinilo, permiten obtener propiedades interesantes de porte del cabello cuando se utilizan en combinación con un polímero aniónico del tipo de los más particularmente preferidos que se han citado antes, en una composición destinada a ser aclarada.

Los polímeros aniónicos preferidos en la realización de la invención son aquellos que comprenden una unidad acrílica o metacrílica lineal no reticulada, una unidad anhídrido maleico eventualmente monoesterificado o hidrolizado, o una unidad ácido crotónico injertada y eventualmente reti

culada, o que comprende más de un monómero diferente del acetato de vinilo, con cualquiera de los polímeros catiónicos antes mencionados. Los resultados son particularmente significativos en lo que se refiere a la suavidad al tacto y volumen.

5

Entre las composiciones destinadas a ser aclaradas, las que presentan un interés particular y dan resultados sorprendentes son los champús que contienen obligatoriamente un agente tensioactivo no iónico o débilmente aniónico, o una mezcla de ellos, estando presentes estos agentes tensioactivos en las proporciones antes indicadas.

10

Otra realización interesante es la presentación en forma de composiciones destinadas a ser aclaradas, que contienen, de preferencia, un agente tensioactivo no iónico o débilmente aniónico.

15

Cuando el polímero aniónico se utiliza en composiciones que no están destinadas a ser aclaradas, del tipo de loción para dar forma, reforzador de marcado, para después del afeitado, agua de aseo, composición para tratamiento de las uñas, se obtienen resultados particularmente sorprendentes para las composiciones que contienen como polímero aniónico los polímeros definidos en el párrafo 13, derivados de ácido acrílico o metacrílico asociados con un polímero catiónico cualquiera, y de preferencia las poliamino-amidas reticuladas, polialcohilaminas, polímeros cíclicos y polímeros cuaternizados de tipo ioneno.

20

25

Se obtienen igualmente resultados interesantes con los copolímeros de ácido crotónico que comprenden al menos un monómero diferente del acetato de vinilo, o los derivados injertados y/o reticulados, o de ácido aliloxia-

30

cético, o vinilacético, con uno cualquiera de los polímeros catiónicos, y de preferencia los antes citados.

5 OTRAS ASOCIACIONES INTERESANTES SEGÚN LA INVENCIÓN SON AQUELLAS QUE CONSISTEN EN UTILIZAR, A TÍTULO DE POLÍMERO ANIÓNICO, UN BIPOLÍMERO DE ACETATO DE VINILO/ÁCIDO CROTÓNICO CON POLÍMEROS CATIÓNICOS ELEGIDOS ENTRE LOS DERIVADOS DE ÉTERES DE CELULOSA DEL PÁRRAFO 1, LOS POLÍMEROS CÍCLICOS DEL PÁRRAFO 2, LOS HOMO- O COPOLÍMEROS DEL PÁRRAFO 3, LOS DERIVADOS DE VINILPIRROLIDONA DEL PÁRRAFO 6, LAS  
10 POLIALCOHILENAMINAS DEL PÁRRAFO 12, LOS POLÍMEROS QUE CONTIENEN EN SU CADENA UNIDADES DE VINILPIRIDINA O VINILPIRIDINIO, RESINAS DE UREA-FORMALDEHIDO, CONDENSADOS DE POLIAMINA Y EPICLORHIDRINA, HOMO- O COPOLÍMEROS DE VINILBENCILAMONIO, POLIUREILENOS CUATERNARIOS, POLÍMEROS COLORANTES.

15 LAS COMPOSICIONES SEGÚN LA INVENCIÓN DESTINADAS SOBRE TODO AL TRATAMIENTO DE LOS CABELLOS SE PUEDEN APLICAR, SEGÚN UNA VARIANTE DE LA INVENCIÓN, SIGUIENDO UN PROCEDIMIENTO EN DOS TIEMPOS.

20 ESTE PROCEDIMIENTO ESTÁ ESENCIALMENTE CARACTERIZADO POR EL HECHO DE QUE SE APLICA EN UN PRIMER TIEMPO UNA PRIMERA COMPOSICIÓN QUE CONTIENE UN POLÍMERO ANIÓNICO Y UN POLÍMERO CATIÓNICO, DEL TIPO ANTES DEFINIDO, AJUSTADA A UN pH TAL QUE SE IMPIDA LA PRECIPITACIÓN DE LA ASOCIACIÓN DEL POLÍMERO ANIÓNICO CON EL POLÍMERO CATIÓNICO, Y PORQUE EN UN  
25 SEGUNDO TIEMPO, Y SIN ACLARADO INTERMEDIO, SE APLICA UNA SEGUNDA COMPOSICIÓN QUE TIENE UN pH TAL QUE LOS DOS POLÍMEROS PRECIPITAN SOBRE LOS CABELLOS, CUANDO LA SEGUNDA COMPOSICIÓN SE APLICA SOBRE LAS FIBRAS.

30 SEGÚN UNA REALIZACIÓN PREFERIDA, LA PRIMERA COMPOSICIÓN TIENE UN pH COMPRENDIDO ENTRE 8 Y 12, Y LA SEGUNDA

composición tiene un pH elegido de tal manera que, tras mezcla con la primera composición sobre los cabellos, este pH sea inferior a 8.

5 Esta variante del procedimiento según la invención permite utilizar, sobre todo, asociaciones de polímeros catiónico y aniónico que precipitan bajo las condiciones de pH que dan lugar a un depósito máximo. En este caso se pueden aplicar estas asociaciones a un pH diferente, que evite la precipitación, y provocar ésta al nivel de los ca-  
10 bellos, con vistas a tener un depósito óptimo de polímeros aniónicos, que es el objeto buscado por la invención.

15 Los agentes alcalinizadores utilizables en la primera composición son bases orgánicas o inorgánicas del tipo antes mencionado. Los agentes acidificadores utilizables en la segunda composición son ácidos orgánicos o inorgánicos tales como los ácidos clorhídrico, cítrico, láctico, tartárico, fosfórico, etc.

20 Se puede aplicar igualmente sobre los cabellos la primera composición a un pH ácido, y aumentar luego el pH mediante una segunda composición que contiene una base, al nivel de los cabellos, para provocar la precipitación de los polímeros sobre los cabellos.

25 Se obtienen resultados particularmente interesantes con las poliamino-amidas reticuladas del tipo descrito en los párrafos 7, 8, 9, 10 y 11, como polímeros catiónicos, y los derivados de ácido crotónico como polímeros aniónicos, en el primer caso, y con las poliamino-amidas reticuladas antes definidas, asociadas con derivados de anhídrido maleico, en el segundo caso.

30 La fijación de los polímeros aniónicos sobre las

materias queratínicas mediante un polímero catiónico, según la invención, se puede realizar según un procedimiento en dos tiempos consistente en aplicar de preferencia, sobre las fibras queratínicas, una primera composición que  
5 contiene un polímero catiónico del tipo antes definido, y luego, tras aclarado o no, una composición que contiene un polímero aniónico, estando seguido este tratamiento, de preferencia, por un aclarado. En este caso, la asociación polí-  
10 mero catiónico-polímero aniónico se forma a nivel de las fi-  
bras.

Este procedimiento presenta sobre todo ciertas ventajas en los procedimientos de lavado de cabellos. Así se puede aplicar primero una solución acuosa de un polímero catiónico, y luego un champú que contiene el polímero ani-  
15 nico. Se han obtenido resultados notables utilizando en la primera composición una poliamino-amida reticulada, y en la segunda composición un derivado de anhídrido maleico, un derivado de ácido poliestirenosulfónico, antes definidos, asociados a tensioactivos aniónicos o no iónicos.

20 Según otra realización, se pueden aplicar dos champús de manera sucesiva, conteniendo el primero el polí-  
mero catiónico y conteniendo el segundo el polímero aniónico. Unos polímeros catiónicos que dan resultados ventajosos son, de preferencia, las poliamino-amidas reticuladas del tipo  
25 de las definidas en los párrafos 8, 9, 10 y 11, los políme-  
ros cuaternarios definidos en el párrafo 5, y los polímeros cíclicos definidos en el párrafo 2, con polímeros aniónicos elegidos entre los derivados de anhídrido maleico y los ter-  
30 polímeros a base de ácido crotónico, los copolímeros de áci-  
do acrílico o metacrílico, tales como los definidos en los

párrafos 2, 8, 11 y 12.

Otras asociaciones que dan resultados ventajosos en un procedimiento en dos tiempos son aquellas consistentes en utilizar en una primera composición un polímero catiónico, derivado de ácido acrílico o metacrílico del tipo de los definidos en el párrafo 3, y como polímero aniónico derivados de ácido acrílico o metacrílico definidos en el párrafo 11, y en particular los polímeros vendidos bajo las denominaciones Reten o Catrex, o bien aquellas consistentes en utilizar en la primera composición, como polímero catiónico, un derivado de éter de celulosa tal como se ha definido en el párrafo 1, los polímeros definidos en el párrafo 4, las polietilenaminas del tipo de las citadas en el párrafo 12, o polímeros que contienen en su cadena unidades de vinilpiridina o vinilpiridinio, definidos en el párrafo 13, con los polímeros aniónicos antes mencionados.

Esta aplicación da buenos resultados utilizando en las composiciones tensioactivos aniónicos o no iónicos.

Según una realización ventajosa de este procedimiento, se puede hacer variar el pH de las diferentes composiciones con vistas a hallarse en las mejores condiciones para los depósitos de cada polímero, y provocar la unión del polímero aniónico a las fibras mediante el polímero catiónico.

Otra realización de la invención consiste en la aplicación, en un primer tiempo, de una composición que contiene un polímero catiónico y un reductor, y en un segundo tiempo la aplicación de una composición neutralizadora que contiene un polímero aniónico, con vistas a desrizar u ondular los cabellos.

La presente invención se puede definir, en fin, como un procedimiento para fijar polímeros aniónicos sobre una materia queratínica, caracterizado por el hecho de que se provoca la fijación de polímero aniónico asociándolo con un polímero catiónico.

Siendo notable esta fijación en los procedimientos que comprenden una etapa de aclarado tras el tratamiento con los polímeros.

Una variante particularmente interesante de la invención consiste, por tanto, en la utilización de las composiciones según la invención en un procedimiento para tratamiento de fibras queratínicas, tales como los cabellos, consistente en aplicar esta composición y proceder luego a un aclarado.

Cuando la composición se presenta en forma liofilizada, el procedimiento según la invención consiste en introducir, justamente antes del empleo, el liofilizado en el soporte cosmético que puede contener los diferentes coadyuvantes antes mencionados, y aplicar la composición así preparada sobre la materia queratínica. Esta manera de proceder presenta interés, sobre todo, cuando los polímeros tienen tendencia a amarillear durante su conservación, en solución, y cuando se desea aplicarlos sobre una materia queratínica en la que tal aspecto no es deseable, tal como la piel o las uñas.

Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar la invención, aunque sin limitarla.

En los ejemplos que siguen, todos los polímeros se expresan como materia activa. Las cantidades indicadas se entienden para polímeros con 100% de materia activa. En

los ejemplos siguientes, las cantidades de tensioactivo se expresan en tanto por ciento de materia activa.

Los polímeros aniónicos utilizados en los ejemplos que siguen deben ser neutralizados en ciertos casos.

5 Así, cuando se utilizan en los ejemplos que siguen los polímeros siguientes: resina 26.13.10, resina TV 242, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, Quadramer 5, Gantrez ES 225, Gantrez 425, resina 28-29-30, EMA 1325, se entiende que han sido neutralizados en  
10 proporción que puede ir hasta el 100%, para que sean solubles en medio acuoso, con agentes alcalinizadores tales como amoniaco, alcoholaminas, alcanolaminas como la mono-, di- o trietanolamina, triisopropanolamina o sus mezclas, alcoholalcanolaminas, aminometilpropanol, aminometilpropanodiol, hidróxido sódico o potásico, carbonatos sódico o potásico,  
15 etc. Las bases que se han utilizado a título de ejemplo para neutralizar los polímeros antes mencionados han sido el 2-amino-2-metilpropanol, 2-amino-1,3-propanodiol, trietanolamina, triisopropanolamina, sosa. La neutralización se efectúa hasta un pH que tiene un valor de 7 a 10, y comprendido lo más frecuentemente entre 7 y 9.

Dichos polímeros aniónicos se pueden solubilizar igualmente de forma previa, en un tensioactivo aniónico o un disolvente del tipo mencionado en la descripción; en este caso es inútil la neutralización.

25 Los polímeros se pueden utilizar igualmente con plastificantes tales como: metilcelosolve, ftalato de metilo, dimetilo, dietilo, dibutilo o dioctilo, propilen-, hexilen-, polietilen- o polialcoholenglicol, dipelargonato de propilenglicol, glicolpolisiloxano, triacetato de glicerina, lactato de laurilo, monooleato de dietilenglicol,  
30

oleato de decilo, sebacato de octilo, citrato de acetiltri-  
butilo, miristato de isopropilo, ftaliletilglicolato de  
etilo, ftaliletilglicolato de metilo.

Ejemplo 1:

5 Se prepara un champú que tiene la composición si-  
guiente:

	Polímero aniónico llamado Flexan 500	0,4 g
	Polímero catiónico de unidad K IIIa	0,6 g
	Agente tensioactivo denominado AST 1214	10 g
10	Dietanolamida de copra	3 g

El pH se ajusta a 7,5 con ácido láctico

	Agua, csp	100 g
--	-----------	-------

Esta composición, aplicada a cabellos sucios y  
mojados, da lugar, tras impregnación, a una espuma suave.

15 Los cabellos mojados son ligeros, con impresión  
de cabellos más abundantes. Esta impresión persiste tras  
el lavado.

En seco, los cabellos se hinchan, tienen nervio,  
son disciplinados, poco eléctricos. Los cabellos tienen más  
20 cuerpo, y un marcado efectuado en tales cabellos tiene buen  
porte en el tiempo.

Se obtienen resultados similares con las composi-  
ciones ilustradas en la siguiente tabla I, aplicadas de ma-  
nera similar a la antes indicada. Para mejor comprensión,  
25 se ha reproducido en esa tabla el ejemplo 1.

La tabla II se refiere a composiciones de aclara-  
do.

Estas composiciones se aplican a los cabellos, y  
se dejan en aplicación algunos minutos, y luego se aclaran.

30 Se comprueba que los cabellos se desenredan más

fácilmente, y que presentan una suavidad y nervio mejorados.

Tras secado, el peinado tiene mucho nervio, los cabellos tienen cuerpo, y el porte del marcado es muy bueno.

5 La tabla III se refiere a lociones para marcar.

Se comprueba tras la aplicación de estas lociones sobre cabellos teñidos, que los cabellos secos se hinchan, tienen nervio, no son eléctricos y son fáciles de peinar.

10 Se añade a los diferentes ingredientes mencionados en las tablas I, II y III agua en cantidad suficiente para llegar a 100 cm<sup>3</sup> (para la tabla III) o 100 g (para las tablas I y II).

15 Generalmente se añaden a las diferentes composiciones antes mencionadas perfumes y colorantes, destinados a mejorar la presentación de dichas composiciones.

A título de ejemplo, en las composiciones 1 a 4, 10 a 15 y 20 a 40 se introducen aproximadamente 0,1 g de colorante y aproximadamente 0,2 g de perfume.

20 El significado de las abreviaturas, así como el significado de los nombres comerciales de los diferentes productos utilizados en los ejemplos, se indican en la descripción que precede, así como a continuación.

25 Numerosos polímeros utilizados según la invención están igualmente descritos con más detalle en el "COSMETIC INGREDIENT DICTIONARY", publicado por "THE COSMETIC TOILETRY AND FRAGRANCE ASSOCIATION INC".

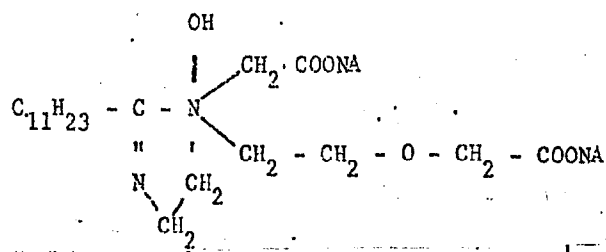
TENSIOACTIVOS Y COADYUVANTES

ACSP0 Mezcla de alcohol cetilestearílico  
y alcohol cetilestearílico oxietile-

30

		nado con 15 moles de óxido de etileno
5	AES	Alcohol de (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> )-éter-sulfato sodico oxietilenado con 2,2 moles de óxido de etileno
	ALE 12	Alcohol láurico polietoxilado con 12 moles de óxido de etileno
	AST 12 14	Alcohol (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> )-sulfato de trietanolamina
10	CIRE DE LANETTE E	Sulfato de alcohol cetilestearílico al 10%, vendido por la sociedad HENKEL
	DEHYTON AB 30	Hidroxido de alcohol C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -dimetilcarboximetilamonio, vendido por la sociedad HENKEL
15	EMPICOL STT	Sulfosuccinato de alcohol cetilestearílico, vendido por la sociedad MARCHON
	IMWITOR 960 K	Estearato de glicerina autoemulsionable, vendido por la sociedad DYNAMIT NOBEL.
20		

25 MIRANOL G2M



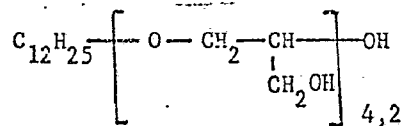
TA-1 RCHOH - CH<sub>2</sub>O - CH<sub>2</sub> - CHOH - CH<sub>2</sub>O -  $\frac{\text{H}}{n}$

R : Alcohilo C<sub>9</sub> - C<sub>12</sub> n = 3,5

TA-2 Tensioactivo no iónico a base de alcohol láurico poliglicerinado (4,2 moles), en solución con aproximada-

mente 60% de materia activa.

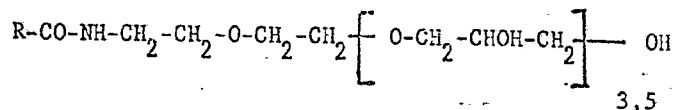
Fórmula (estadística):



5

TA-3

Diglicolamida grasa poliglicerizada



R = amidas de ácidos grasos naturales

$C_{12}$  a  $C_{18}$

10

DIVALIN SO

Ester fosfórico ácido de alcohol oleico etoxilado

ACS 15 OE

Alcohol cetilestearílico oxietilenado con 15 moles de óxido de etileno

LCC

Lactato de N,N-dietilaminopolioxiethyl carboxilato de copra, con 4 moles de óxido de etileno

15

SIMULSOL 1951 D

Alcohol cetilestearílico oxietilenado con 10 moles de óxido de etileno, vendido por SEPPIC MONTANOIR

20

AKYPO RLM 100

Tensioactivo aniónico débil de fórmula

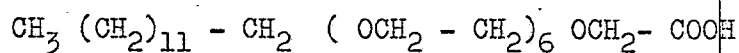
$R-(OCH_2-CH_2)_x-O-CH_2-COOH$ , siendo R una mezcla de radicales alcohilo

$C_{12}-C_{14}$ , x es igual a 10, vendido por la sociedad CHEMY.

25

SANDOPAN DTC AC

Acido tridecet-7-carboxílico de fórmula:



vendido por la sociedad SANDOZ

30

SANDOPAN DTC

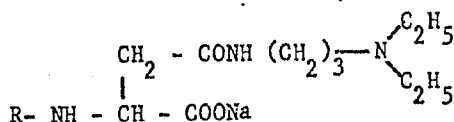
Sal sódica del ácido tridecet-7-car-

		boxílico
5	MAYPON 4 CT	Sal de trietanolamina del producto de condensación de ácido de copra e hidrolizado de proteína animal, vendido por la sociedad STEPAN
	ELFAN OS 46	Sulfonato de olefina
		$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{SO}_3\text{Na}$ $+ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \text{SO}_3\text{Na}$
10		vendido por la sociedad AKZO CHEMIE GmbH
15	SETACIN 103 Spezial	Hemisulfosuccinato sódico del alcohol láurico polietoxilado, vendido por la sociedad ZSCHIMMER y SCHWARZ CHEMISCHE FABRIKEN
	SURFARON A 72 12 N 30	Solución acuosa de lauroilsarcosinato sódico, de densidad aproximadamente 1,035 a 20°C, vendida por la sociedad PROTEX
20	HOSTAPUR SAS-30	n-alcanosulfonatos obtenidos por sulfoxidación de n-parafinas de C <sub>13</sub> a C <sub>18</sub> , de peso molecular medio 328, vendido por la sociedad HOECHST
25	LIPOPROTEOL LK	Sal de trietanolamina del ácido lauroilqueratínico, vendida por la sociedad RHONE POULENC
	REMCOPAL 306	Octil-fenol oxietilenado con 5,5 moles de óxido de etileno, vendido por la sociedad GERLAND
30	REMCOPAL 349	Nonilfenol oxietilenado con 9 moles

		de óxido de etileno, vendido por la sociedad GERLAND
5	MYRJ 53	Estearato de polioxietileno con 50 moles de óxido de etileno, vendido por la sociedad ATLAS, o denominado estearato PEG-50, vendido por la sociedad ICI U.S.A.
10	SOMEPON ML 20	Oxietilamida de ácido graso de copra sulfatado, vendida por la sociedad MONTANOIR
	NORANIUM M 2 C	Cloruro de dimetildilaurílamonio, vendido por la sociedad CECA PROCHINOR
15	EMCOL E 607 L	Cloruro de N-(laurilcolaminoformilmetilpiridinio, vendido por la sociedad WITCO, o denominado en el Diccionario CTFIA: cloruro de Lapirium
	TWEEN 20	Polisorbato 20 o monolaurato de polioxietileno 20 sorbitán, vendido por la sociedad ATLAS
20	EMPICOL 0091	Sulfosuccinato sódico de monoetanolamida láurica, vendido por la sociedad MARCHON
	AROMOX DMCD	Oxido de coco-dimetilamina, vendido por la sociedad AKZO CHEMIE
25	PLURONIC L 62	Policondensado de óxido de etileno y propilenglicol, de fórmula:
		$\text{HO} (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_8 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} (\text{CH}_2 - \text{O})_{30} (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{O})_8 \text{H}$
30		vendido por la sociedad UGINE KUHLMANN.

AMPHOTERE 1

Agente tensioactivo de fórmula:



5

representando R una mezcla de agrupaciones alcohilo derivadas de los ácidos grasos de copra

AMPHOTENSID GB 2047

es una alcohilimidazolina vendida por la sociedad ZSCHIMMER y SCHWARZ

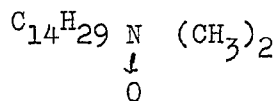
10

AMPHOSOL DMC/MCA

Cloruro de acetildimetildodecilamonio, vendido por la sociedad ICEVE VOREPPE

AROMOX DM 14 DW

designa el compuesto de fórmula:



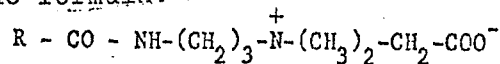
15

DERIPHAT 160

vendido por la sociedad AKZO CHEMIE designa el N-lauril- $\beta$ -iminopropionato disódico, vendido por la sociedad GENERAL MILLS

STEINAFON AM B.13

designa una alcohilamida de betaina, de fórmula:



vendida por la sociedad REWO

POLIMEROS ANIONICOS

28.29.30

25

Terpolímero de acetato de vinilo/ácido crotónico/decanoato de vinilo carboxilado, vendido bajo la denominación Resina 28.29.30 por la sociedad NATIONAL STARCH

FLEXAN 500

30

Sal sódica de poliestirenosulfonato, de pm aproximadamente 500.000, vendi-

		da bajo la denominación Flexan 500 por la sociedad NATIONAL STARCH
5	FLEXAN 130	Sal sódica de poliestirenosulfonato de pm del orden de 100.000, vendida bajo la denominación Flexan 130 por la sociedad NATIONAL STARCH
10	QUADRAMER 5	Copolímero de N-terc-butilacrilamida, acrilamida, ácido acrílico y N-vinilpirrolidona, vendido bajo la denominación Quadramer 5 por la sociedad AMERICAN CYANAMID
15	GANTREZ ES 425	Ester monobutílico de poli-(éter metilvinílico/ácido maleico), vendido bajo la denominación Gantrez ES 425 por la sociedad GENERAL ANILINE
20	EMA 1325	Copolímero de etileno y semiéster butílico de anhídrido maleico, vendido bajo la denominación EMA 1325 por la sociedad MONSANTO
	P I	Terpolímero de acetato de vinilo, ácido crotonico y dimetilpropanoato de alilo (77/8/15)
25	P 2	Copolímero de acetato de vinilo, ácido crotonico, dimetilpropanoato de alilo, laurato de vinilo (77/8/14/1)
	P 3	Copolímero de acetato de vinilo, estearato de alilo y ácido aliloxiacético (80,5/15/4,5)
30	RESINA TV 242, o ARISTOFLEX A	Terpolímero de acetato de vinilo, ácido crotonico y polietilenglicol, ven

		dido por la sociedad HOECHST
5	VERSICOL K 11	Polímero de ácido metacrílico, de pm 10.000 y viscosidad 1000 cps en solución al 25%, vendido por la sociedad ALLIED COLLOIDS
10	VERSICOL E 5	Mezcla de homo- y copolímero de ácido acrílico, de viscosidad 16 cps en solución al 25%, de peso molecular aproximadamente 3500, vendida por la sociedad ALLIED COLLOIDS
	CARBOPOL 940 CARBOPOL 941	Polímero carboxivinílico derivado del ácido acrílico de alto peso molecular, vendido por GOODRICH CHEMICALS
15	PA-4	Copolímero de acetato de alilo/anhidrido maleico monoesterificado con etanol (50/50)
	PA-5	Copolímero de éter isobutilvinílico/anhidrido maleico monoesterificado con etanol (50/50)
20	PA-6	Copolímero de éter butilvinílico/anhidrido maleico monoesterificado con etanol (50/50)
	PA-7	Copolímero de acetato de alilo/anhidrido maleico amidificado con dodecilamina y dibutilamina (50/50)
25	PA-8	Terpolímero de acetato de alilo/acrilato de 2-etilhexilo/anhidrido maleico monoesterificado con etanol (47,4/2,6/50)
30	PA-9	Copolímero de éter isobutilvinílico/heptanoato de alilo/anhidrido maleico

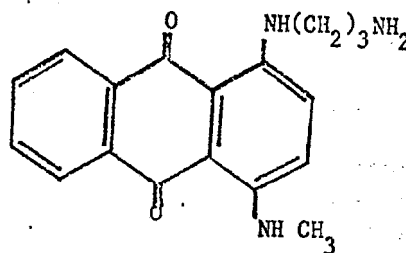
		monoesterificado con etanol (18,2/31,8/50)
5	PA-10	Copolímero de pivalato de alilo/anhi drido maleico monoesterificado por etanol 50/50
	RETEN 421	Folielectrolito acrílico de alto peso molecular de viscosidad Brookfield LVF 60 rpm, 1000-1500 cps, vendido por la sociedad HERCULES
10	26-13-14	Polímero de acetato de vinilo/ácido crotónico de viscosidad 800 cps a 22°C en solución al 40%. Acidez 1,16 meq/g de resina seca
15	LIGNOSULFONATO C 10	Lignosulfonato cálcico de densidad aparente 0,48, que tiene un pH en so lución al 5% de aproximadamente 5,8
	LIGNOSULFONATO C 14	Lignosulfonato cálcico de densidad aparente 0,48, que tiene un pH en so lución al 5% de aproximadamente 8,
20		vendidos por la sociedad L'AVEBENE
	HYDAGEN F	Sal sódica de ácido polihidroxicarbo xílico, vendida por la sociedad HENKEL
	RETEN 423	Polielectrolito acrílico de alto peso molecular, de viscosidad Brookfield LVF, 60 rpm, 3000-4000 cps, vendido por la sociedad HERCULES
25		
	ULTRAHOLD 8	Copolímero acrílico de punto de infla ción 40°C (TAG vaso abierto), pro puesto por la sociedad CIBA GEIGY
30	CYANAMER A 370	Poliacrilamida modificada que tiene

un peso molecular de aproximadamente 200.000, de viscosidad específica  $3,7 \pm 0,5$ , vendida por la sociedad AMERICAN CYANAMID

5 P-COL

Polímero coloreado constituido por el producto vendido bajo la denominación GANTREZ ES 425, una parte de cuyas funciones carboxílicas ha sido amidificada con la amina primaria del colorante:

10

15 POLIMEROS CATIONICOS

MERQUAT 100

Homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio, de pm 100.000, vendido bajo el nombre de Merquat 100 por la sociedad MERCK

20 MERQUAT 550

Copolímero de cloruro de dimetildialilamonio y acrilamida, de pm 500.000, vendido bajo el nombre de Merquat 550 por la sociedad MERCK .

CARTARETINE F 4

25

Copolímero de ácido adípico/dimetilaminohidroxipropildietiléntriamina, vendido bajo la denominación Cartarétine F 4 por la sociedad SANDOZ

GAFQUAT 755

Copolímero de polivinilpirrolidona cuaternaria que tiene un pm de 1.000.000, comercializado por la so-

30

		ciudad GENERAL ANILINE
	GAFQUAT 734	Copolímero de polivinilpirrolidona cuaternaria que tiene un pm de 100.000, comercializado por la sociedad GENERAL ANILINE
5	AZA-1	Policondensado catiónico de piperazina/diglicolamina/epiclorhidrina, en proporciones molares 4/1/5, descrito en el ejemplo 2 de la patente francesa 2.280.361
10	AZA-2	Policondensado catiónico de piperazina/diglicolamina/epiclorhidrina en proporciones molares 1/1/2, descrito en el ejemplo 3 de la patente francesa 2.280.361
15	AZA-3	Policondensado catiónico de piperazina/diglicolamina/epiclorhidrina en proporciones molares 2/1/3, descrito en el ejemplo 4 de la patente francesa 2.280.361
20	AZA-4	Policondensado catiónico de piperazina/diglicolamina/epiclorhidrina en proporciones molares 4/1/5, descrito en el ejemplo 5 de la patente francesa 2.280.361
25	AZA-5	Policondensado catiónico de piperazina/amino-2-metil-2-propanodiol-1,3/epiclorhidrina en proporciones molares 1,07/0,45/1,5, descrito en el ejemplo 6 de la patente francesa 2.280.361.
30		



05048

TABLA I CHAMPUS

Ejem- plo no	Polímero		Catió- nico	% g	Tensió- activo	% g	Disolventes y/o coadyuvantes	pH	Acidificador
	Anió- nico	% g							
1	FLEXAN 500	0,4	KIII a	0,6	AST 1214	10	Dietanolamida de copra	7,5	Alcalinizador Acido láctico
2	FLEXAN 130	0,5	K IVb	0,4	Laurilsulfato amónico	9	Dietanolamida láurica	4,5	Acido láctico
3	P 2	0,4	KA V b	0,6	TA-1	8	Hidroxi- propil- metilcelulosa	7,8	Trietanol- amina
4	FLEXAN 500	0,4	KA V b	0,6	AST 1214	8	Dietanolamida láurica		
5	28.29.30	0,6	KA VI b	0,6	AST 1214	10	DIVALIN SO	0,5 7,2	
6	28.29.30	1,5	K I b	0,6	AST 1214	15	Hidroxi- propil- metilcelulosa	0,2	
7	28.29.30	0,4	K I	1,5	AST 1214	15	Dietanolamida de copra	7,5	Acido láctico
8	28.29.30	0,6	CARTARETINE F4	0,7	AST 1214	12,5	Hidroxi- propil- metilcelulosa	0,2	Acido láctico
							Dietanolamida de copra	7,5	Acido láctico
							Dietanolamida láurica	2 7,6	

TABLA I

Ejem- plo nº	Anió- nico	Polímero % g	Catió- nico	% g	Tensio- activo	% g	Disolventes coadyuvantes	% g	pH	Acidificador Alcalinizador
9	FLEXAN 500	0,6	CARTARETINE F4	0,4	AST 1214	25	Hidroxipropil- metilcelulosa	0,2	5	
10	FLEXAN 500	0,6	CARTARETINE F4	0,4	AES	25			7,2	
11	FLEXAN 500	0,5	G4	0,4	AST 1214	25	Dietanolamida láurica	2	6,8	
12	QUADRAMER 5	0,4	CARTARETINE F4	0,6	AST 1214	10	Hidroxipropil- metilcelulosa	0,2	7,5 7,5	
13	FLEXAN 130	0,4	G2	0,4	AST 1214	15	Dietanolamida láurica	3	7,6	
14	GANTREZ ES4250,2	KA I b	0,5	0,5	AST 1214	15	"	2	7,2	Acido láctico
15	QUADRAMER 5	0,3	CARTARETINE F4	0,6	TA-I	8	Hidroxipropil- metilcelulosa	0,2	7,5	Trietanol- amina
28.29.30		0,2			AST 1214	5				
16	P I	0,3	CARTARETINE F4	0,6	AST 1214	15			7,35	Acido láctico

05048

TABLA I

Ejem- plo nº	Anió- nico	Polímero	% g	Catió- nico	% g	Tensio- activo	% g	Disolventes coadyuvantes	% g	pH	Acidificador Alcalinizador
17	EWA 1325		0,3	KA VII b	0,5	AST 1214	15	Dietanolamida de copra	2	6,2	Acido láctico
18	28.29.30		0,2	TYDEX 16	0,5	TA-1	10			8,2	
19	28.29.30		0,2	PD 170	0,8	AST 1214	12	Dietanolamida láurica	3	7,7	
20	VERSICOL K 11		0,4	KA V b	0,6	AST 1214	25	"	3	8,2	Trietanol- amina
21	FLEXAN 500		0,4	K Va	0,6	AST 1214	15			7,5	"
22	28.29.30		0,8	K I c	0,6	AES	6		3	8,9	"
23	FLEXAN 130		0,5	K IV b	0,4	Laurilsul- fato amónico	9	Dietanolamida láurica	3		
24	28.29.30		0,4	K VI a	0,5	AES	8	Hidroxipropil- metilcelulosa	0,2	7,4	Acido láctico
25	FLEXAN 500		0,6	CARTARETINE F4	0,4	AST 1214	25	Dietanolamida láurica	3	7,5	"
								Hidroxipropil- metilcelulosa	0,2	8	

TABLA I

Ejem- plo nº	Polímero	Catió- nico % g	% g	Tensio- activo	% g	Disolventes coadyuvantes	% g	pH	Acidificador Alcalinizador
26	RESINA TV 242	0,3 K Ia	0,8	TA-1 AST 1214	8	Dietanolamida láurica	3	7,5	Trietanol- amina
27	28.29.30	0,6 K I e	0,9	AST 1214	10	"	3		
28	FLEXAN 500	0,4 GAFQUAT 755	0,6	TA-1	10	Hidroxipropil- metilcelulosa	0,2	7,5	
29	28.29.30	0,4 JR 400	0,6	TA-1	10	Dietanolamida de copra	3	6,8	Acido láctico
30	28.29.30	0,6 KA IX b	0,4	TA-1 AST 1214	6		3	7,6	
31	28.29.30	1 CARTARETINE F4	0,6	TA-1 AST 1214	6		6	7,7	
32	28.29.30	0,6 CARTARETINE F4	0,4	TA-1 AES	4		6	8,5	
33	28.29.30	0,6 KA X b	0,4	TA-1 AST 1214	6		3,5	7,8	
34	28.29.30	0,6 KA IX b	0,5	AST 1214	12	Dietanolamida de copra	3	7,9	Acido láctico

TABLA I

Ejem- plo	Polímero		Catió- nico	% g	Tensio- activo	% g	Disolventes coadyuvantes	% g	pH	Acidificador Alcalinizador
	Anió- nico	% g								
35	FLEXAN 130	0,4	KA X b	0,6	AES	12	Dietanolamida de copra	3	9,3	
36	FLEXAN 130	0,4	KA X b	0,6	AST 1214	12	"	3	7	Acido láctico
37	28.29.30	0,4	PD 170	0,1	ALE 12 MIRANOL C2M	7 10	Dietanolamida láurica	3	7,2	"
38	28.29.30	0,2	PD 170 CARTARETINE F4	0,2 0,3	AST 1214 TA-1	12 8			8,8	
39	28.29.30	0,4	MERQUAT 550	0,6	AST 1214 TA-1	12 8	Dietanolamida de copra	3	7,5	Acido láctico
40	28.29.30	0,2	K I a K VIII	0,6 0,4	AST 1214	25	"	3	7,3	"
41	28.29.30	0,3	K I a	0,8	TA-1	10			5	
42	28.29.30	0,3	CARTARETINE F4	0,5	TA-1	10			6	
43	28.29.30	0,4	G 3	0,6	AST 1214	10	Dietanolamida de copra	2	7	Trietanol- amina

TABLA II TRATAMIENTO PARA ACLARAR

Ejemplo n°.	Polímero Aniónico	Cationico		Tensio-activo	Disolventes y/o coadyuvantes	Acidificador
		% g	nico			
44	28.29.30	0,6	K I a	0,6 ACSP0	5	% g pH alcalinizador 7,5
45	FLEXAN 500	0,03	G 4	TA-1	0,5	9,1
46	28.29.30	0,5	CARTARETINE F4	ACS 15 OE	5,6 Aceite de vaselina Alcohol estearílico	2,5 5,5 1,8
47	QUADRAMER 5	0,05	KA VI b	0,3 SIMULSOL 1951 RD	2,5 Aceite de vaselina Alcohol cetil-estearílico	15 8,9
48	FLEXAN 500	0,5	K I a	0,8 EMPICOL STT	5	9,5 Trietanol-amina
49	FLEXAN 500	0,02	CARTARETINE F4	ACS 15 OE	5,6 Aceite de vaselina Alcohol estearílico	2,5 4,8
50	28.29.30	0,05	KA IV b	0,7 SIMULSOL 1951 RD	2,5 Aceite de vaselina Alcohol cetil-estearílico	15 9,1
51	FLEXAN 500	0,3	K I a	0,6 ACSP0	5	10 .
52	28.29.30	0,6	K I a GAFQUAT 755	0,6 ACSP0	5	8,7
53	28.29.30	0,3	GAFQUAT 755	0,5	INWIFOR 960K	5 8,5

TABLA III LOCIONES PARA MARCAR

Ejem- plo nº	Polímero		Catió- nico	% g	Tensio- activo	% g	Disolventes y/o coadyuvantes		Grado alco- hólico	pH	Acidificador o alcalinizador
	Anió- nico	% g									
54	28.29.30	0,5	CARTARETINE F4	0,5	TA-1	0,5	Alcohol etílico	50º	9,5	2-amino-2-	
55	28.29.30	0,5	CARTARETINE F4	0,5			csp	50º	9,5	-metil-1-propano:	
56	P 3	0,25	CARTARETINE F4	0,5			"	50º	9,5	"	
57	Resina TV 242	0,5	CARTARETINE F8	0,5			"	50º	8,6	"	
58	28.29.30	0,5	K I a	0,5			"	50º	7,5	"	

EJEMPLO 59

Se prepara la composición de tinción siguiente:

5	- Clorhidrato de $\gamma$ -aminopropilamino-1- metilamino-4-antraquinona	0,3 g
	- Polímero de fórmula K Ia	2,5 g
	- Flexan 500	2,5 g
	- Butilglicol	10 g
	- Acido tartárico, csp	pH 9
10	- Agua, csp	100 g

40 g del gel así obtenido se aplican durante 15 minutos a cabellos teñidos en castaño claro.

Tras aclarado, tratamiento con champú y secado, la cabellera presenta un bonito reflejo ceniciento.

15

EJEMPLO 60

Se prepara la composición de tinción siguiente:

20	- Metoxi-1- $\beta$ -hidroxietilamino-2-nitro- 5-benceno	0,2 g
	- Nitro-para-fenilendiamina	0,08 g
	- Cartarétine F <sub>4</sub>	2,5 g
	- Flexan 500	2,5 g
	- Butilglicol	8 g
25	- Monoetanolamina, csp	pH 9,5
	- Agua, csp	100 g

40 g del gel así obtenido se aplican fácilmente a una cabellera rubio oscuro natural.

Al cabo de 15 minutos se aclaran los cabellos, los cuales, tras tratamiento con champú y aclarado, están

30

uniformemente coloreados en rubio veneciano.

#### EJEMPLO 61

5 Se prepara la composición de tinción siguiente:

- Polímero colorante de fórmula KC-2 1,7 g
- Polímero de fórmula KA VIII b 5 g
- Flexan 500 5 g
- Carbonato sódico, csp pH 10
- 10 - Agua, csp 100 g

40 g del gel así preparado se aplican durante 15 minutos a cabellos medianamente descoloreados.

15 Tras aclarado y secado, la cabellera se desenreda muy fácilmente, y presenta un reflejo palo de rosa, particularmente estético.

#### EJEMPLO 62

Se prepara la composición de tinción siguiente:

- 20 - Polímero colorante de fórmula KC-1 0,97 g
- Gafquat 755 0,5 g
- Flexan 500 0,5 g
- Acido tartárico, csp pH 7
- Agua, csp 100 g

25 Se obtiene un gel muy bello, del que se aplican 40 g a una cabellera inicialmente teñida en rubio.

Al cabo de 15 minutos se aclara la cabellera, que se desenreda muy fácilmente, y está coloreada en rubio anacarado.

EJEMPLO 63

Se prepara la composición de tinción siguiente:

5	- Diclorhidrato de amino-1-(metoxi-2- etil)-amino-4-benceno	1,6 g
	- Para-aminofenol	0,3 g
	- Resorcina	0,2 g
	- Meta-aminofenol	0,25g
10	- Diclorhidrato de (hidroxi-2-ctiloxi)- 1-diamino-2,4-benceno	0,02g
	- Metoxi-1-nitro-3- $\beta$ -hidroxietilamino- 4-benceno	0,1 g
	- $\beta$ -hidroxietiloxi-1-nitro-3-amino-4-benceno	0,5 g
	- Flexan 500	5 g
15	- Butilglicol	9 g
	- Tiolactato amónico con 50% de ácido tioláctico	0,8 g
	- Hidroquinona	0,1 g
	- 1-fenil-3-metil-5-pirazolona	0,1 g
20	- Sal sódica del ácido dietiléntriamino- pentaacético	2,4 g
	- Amoniaco 22 <sup>º</sup> Bé	10 cc
	- Agua, csp	100 g

25 Antes del empleo, se mezclan íntimamente 20 g  
de este líquido límpido con la misma cantidad de la solu-  
ción incolora siguiente:

	- Gafquat 755	5 g
	- Agua oxigenada de 200 volúmenes	10 cc
	- Acido ortofosfórico, csp	pH 4
	- Agua, csp	100 g

Se obtiene un bello gel translúcido, que se aplica a una cabellera inicialmente rubia.

La coloración aparece progresiva y regularmente, y al cabo de 30 minutos se aclara y se efectúa un tratamiento con champú.

Tras secar, los cabellos se desenredan fácilmente, y están coloreados en castaño claro, muy natural.

#### EJEMPLO 64

Se prepara la composición de tinción, en crema, de fórmula siguiente:

	- Cartarétine F4	2 g
	- Flexan 500	1,6 g
15	- Alcohol cetílico	15 g
	- Sal sódica de sulfato de alcohol cetilestearílico	4 g
	- Alcohol cetilestearílico oxietilenado con 15 moles de óxido de etileno	3 g
20	- Alcohol láurico	5 g
	- Amoniacó de 22°Bé	10 cc
	- p-toluilendiamina	0,28 g
	- p-aminofenol	0,090 g
	- Sulfato de m-diaminoanisól	0,05 g
25	- Resorcina	0,250 g
	- m-aminofenol	0,070 g
	- Acido etilendiaminotetraacético	1 g
	- Bisulfito sódico d = 1,32	1,2 g
	- Agua, csp	100 g

Esta composición se utiliza como crema de colo-



	sociedad GOODRICH CHEMICALS	0,04 g
	- Alcohol etílico, csp	55º
	- Perfume	0,8 g
5	- Polímero de óxido de etileno vendido bajo la denominación POLIETILENGLICOL 400 por la sociedad HOECHST	1 g
	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ $n = 9$	
	- Alantoína	0,1 g
	- Agua, csp	100 cc

10 Esta composición se utiliza como loción para después del afeitado.

Esta composición relaja la piel tras el afeitado y la deja suave y perfumada.

15

EJEMPLO 67

Se prepara la composición siguiente:

	- Gafquat 755	0,1 g
	- Polímero 28-29-30	0,1 g
20	- Alcohol etílico, csp	60º
	- Perfume	0,5 g
	- Agua, csp	100 cc

Esta composición se utiliza como loción para después del afeitado.

25

Aplicada sobre la piel tras el afeitado, esta loción suaviza la piel.

EJEMPLO 68

30

Se prepara la composición siguiente:

	- Gafquat 755	0,5 g
	- Polímero 28-29-30	0,5 g
	- Sal sódica de sulfato de alcohol cetilestearílico	2,6 g
5	- Alcohol cetílico	7,5 g
	- Alcohol cetilestearílico oxietilenado con 15 moles de óxido de etileno	1,5 g
	- Alcohol láurico	2,5 g
	- Agua, csp	100 g

10 Se utiliza esta composición como crema de tratamiento del cabello.

Se aplican 30 a 50 g de esta crema a cabellos limpios, húmedos y enjugados, cuidando de impregnar bien la cabellera.

15 Se deja actuar 15 minutos, y se aclara. Los cabellos mojados se desenredan fácilmente, y tienen un tacto suave.

Se hace el marcado y se seca bajo casco.

20 Los cabellos secos tienen tacto sedoso. Son brillantes, fáciles de peinar, y el porte del marcado es bueno.

#### EJEMPLO 69

25 Se prepara la composición siguiente:

	- Cartarétine F <sub>4</sub>	1,8 g
	- Flexan 500	1,2 g
	- Alcohol láurico	2 g
	- Alcohol estearílico oxietilenado con 2 moles de óxido de etileno, vendido	

30

bajo la denominación BRIJ 72 por la  
 sociedad ATLAS 15 g  
 - Agua, csp 100 g

pH 9

5 Se utiliza esta composición como crema de tratamiento para los cabellos.

Se aplican 20 a 40 g de esta crema a cabellos sucios y húmedos. Tras impregnación de la cabellera se deja actuar 15 a 30 minutos, y luego se efectúa un tratamiento con champú.

Tras marcado y secado, los cabellos tienen nervio y son fáciles de peinar. El porte del marcado se mejora.

15

EJEMPLO 70

Se prepara un champú que tiene la composición siguiente:

20 - Polímero aniónico denominado 28.29.30 0,4 g  
 - Polímero catiónico denominado K 1 0,5 g  
 - Agente tensioactivo no iónico designado TA-1 10 g  
 El pH se ajusta a 8 con ácido láctico  
 - Agua, csp 100 g

25

Esta composición se aplica a cabellos mojados y húmedos que se impregnan bien de ella. Tras haber dejado actuar algunos minutos, se aclara.

Se comprueba que los cabellos mojados se desenredan fácilmente, y que tienen volumen.

30

Los cabellos secos tienen nervio y cuerpo, no

son eléctricos y son brillantes.

Tienen buen porte en el curso del tiempo, tras marcado.

5 Reemplazando el polímero catiónico antes definido por el polímero catiónico denominado ONAMER M, estando presente la resina 28.29.30 en una cantidad de 0,2 g y el agente tensioactivo no iónico por 25 g de un agente tensioactivo débilmente aniónico, vendido bajo la denominación AKYPO RLM 100, estando ajustado el pH a 7,25 con ácido  
10 clorhídrico, se obtienen resultados similares a los antes indicados.

Igual sucede reemplazando en la composición definida en este ejemplo los diferentes polímeros, y otros ingredientes, por los mencionados en la tabla III siguiente.  
15

Se comprueba sobre todo que los cabellos secos están desprovistos de electricidad estática, y que tienen buen porte en el curso del tiempo. La composición puede aplicarse de preferencia una segunda vez, se comprueba en  
20 este caso un buen desenredado de los cabellos mojados y un buen porte en el tiempo de los cabellos secos.

TABLA IV - CHAMFUS

Ejem- plo nº	Polímero		Catió- nico	%	Tensio- activo	%	Tensio- activo	%	Disolventes y/o coadyuvantes	pH	Acidificador o alcalinizador:
	Anió- nico	%									
71	GANTREZ ES 425	0,4	Cartarétine	0,8	TA - 1	15				8,5	NaOH
72	GANTREZ ES 425	0,5	G.4	0,3	AST 12-14	20		Dietanolamida láurica	2	5	HCl
73	GANTREZ ES 425	1	KA Xb	0,25	AKYPO RLM 100	10				9,6	NaOH
74	GANTREZ ES 425	0,5	AZA- 1	0,5	TA-1	10				8	HCl
75	GANTREZ ES 425	0,5	PGR- 1	0,75	TA-1	15				7	HCl
76	GANTREZ ES 425	0,5	Merquat 550 KA Xb	0,2	Eter laurílico de sulfato de monoetanola- mina	10				7,5	HCl
77	GANTREZ ES 425	0,4	KA Xb	0,60	Sétacin 103 Spezial	10				9	NaOH
78	GANTREZ ES 425	0,4	KA Xb	0,6	Sandopan DTC	10				8,6	NaOH
79	GANTREZ ES 425	0,4	KA Xb	0,9	TA-2	15				9,8	NaOH
80	28.29.30.	0,7	KA Xb	0,6	TA-1	10				8,7	NaOH
81	28.29.30.	0,8	KA Xb	0,6	Miranol C.2 M TA-1	5 10				8	NaOH
82	GANTREZ ES 425	0,6	KA Xb	0,6	TA-1 TA-3	7,5 2,5				8,8	NaOH
83	VERSICOL E. 5	0,1	KA Xb	0,6	Naypon 4 CT	15				8	NaOH

TABLA IV - CHAMPUS

Ejem- plo nº	Polímero Aniónico	Catió- nico	%	Tensio- activo	%	Disolventes y/o coadyuvantes	%	pH	Acidificador o alcalinizador
84	28.29.30.	K Ia	0,4	Surfaron A. 7212 N 30	0,7	Dietanolamida láurica	2	8,1	HCl
85	FLEXAN 130	Cartarétine F.4	0,8	Elfan OS 46	0,6		15	6,5	HCl
86	ARISTOFLEX A	KA Xb	0,5	Hostapur SAS 30	0,8		10	7,5	HCl
87	Gantrez ES 425	K Va	0,5	TA-1	0,75		12	8	NaOH
88	Versicol E 5	Cartarétine F.4	0,25	TA-1	0,75		15	3	HCl
89	Gantrez ES 425	KA Xb	0,6	TA-1	0,9	Divalin SO	0,1	8,6	NaOH
90	Gantrez ES 425	KA Xb	0,4	AST 12-14	0,6	Dietanolamida láurica	0,2	7,5	HCl
91	Flexan 130	Hercosett 57	0,4	AST 1214	0,6		10	7	HCl
92	Ultrahol 8	JR 125	0,6	AST 1214	0,25		25	7,6	NaOH
93	Resina TV 242	JR 125	0,6	Akypo RLM 100	0,25		8	8,3	HCl
94	Versicol E. 5	JR 125	0,6	TA-2	0,2		10	4	Acido láctico
95	28.29.30	JR 125	0,6	Bromuro de trimetilce- tilamonio	0,25		6	5,7	
96	Cyanamer A. 370	JR 400	0,6	Sétacin 103	0,25		10	8,7	NaOH
97	Gantrez ES 425	JR 400	0,6	Bromuro de trimetilce- tilamonio TA-1	0,2		5	3,2	Acido láctico
							5		

05048

TABLA IV - CHAMPUS

Ejem- plo nº	Polímero Aniónico	%	Catió- nico	%	Tensio- activo	%	Disolventes y/o coadyuvantes		pH	Acidificador o alcalinizador
98	Ultrahold 8	0,5	JR 30 M	0,4	Akypo RLM 100	10			7	
99	Versicol E.5	0,5	JR 30 M	0,5	LCC	10			6	
100	28.29.30.	0,5	Gafquat 734	1	Empicol 0091	10			8,9	
101	Versicol E. 5	0,4	Gafquat 734	0,5	Sandopan DTC AC	10			8,6	NaOH
102	P. 3	0,5	Gafquat 734	0,75	TA-3	15			8,6	NaOH
103	EMA 1325	0,5	AZA-I	0,6	Maypon 4 GT	12			7,5	NaOH
104	Gantrez ES 225	0,4	AZA-2	1	Sandopan DTCAC	12			7,2	NaOH
105	Hydagen F	0,3	AZA-3	0,8	Sétacin 103 Spezial	12			8,3	
106	Resina TV 242	0,5	AZA-3	0,5	TA-1 Aromox DMCD	5			8	HCl
107	Reten 423	0,2	AZA-4	0,5	LCC	15			8,9	
108	Flexan 130	0,5	AZA-5	0,5	Tween 20 TA-2	5			9,5	HCl
109	28-29-30	0,4	ONAMER M	0,2	Sétacin 103 Spezial	25			5,5	HCl
110	PA-4	0,3	K. I	0,5	Surfaron A 7212 N 30	12			7,5	HCl
111	Gantrez ES 425	0,4	K. I	0,6	Lipoprotéol LK	10			7	HCl
112	Cyanamer A 370	0,4	K. I	0,6	LCC TA-I	4			9,2	NaOH

TABLA IV - CHAMPUS

Ejem- plo	Anió- nico	Polímero	Catió- nico	%	Tensio- activo	%	Disolventes y/o coadyuvantes	%	pH	Acidificador o alcalinizador
113	Gantrez ES 425	0,4	Merquat 550	0,3	TA-1	10			7	HCl
114	Flexan 130	0,4	K. IV	0,6	Elfan OS 46	8			7,8	HCl
115	EMA 1325	0,4	K. IV	0,6	Tween 20	10			9	NaOH
116	PA-5	0,3	K. IV	0,7	LCC	8			4,5	NaOH
117	Reten 423	0,2	K. Ia	0,6	Elfan OS 46	10			7	HCl
118	28.29.30.	0,4	G - 4	0,6	Akypo RLM 100	8			8,1	HCl
119	Hydagen F	0,3	K. IIIb	0,6	Akypo RLM 100	12			3,2	HCl
120	PA-6	0,2	K. IIIb	0,5	Remcopal 349	10			9	HCl
121	PA-7	0,35	K. IIIb	0,5	Noranium M 2 C	10			5	NaOH
122	Gantrez ES 425	1	G-4	0,2	TA-I	10			7,5	NaOH
123	Cyanamer A 370	0,3	K. IVa	0,5	Sandopan DTCAC	10			7	NaOH
124	28.29.30.	0,2	Cartarétine F. 4	0,6	Amphotensid G- B 2047	8			8	NaOH
125	Versicol E.5	0,35	K. Va	0,7	Akypo RLM 100	14			8	NaOH
126	PA-9	0,4	K.A. IIb	0,6	Somepon ML 20	8			8,5	HCl
127	PA-8	0,4	K.A. IIb	0,6	Akypo RLM 100	8			3,7	HCl

TABLA IV - CHAMPUS

Ejem- plo nº	Polímero Aniónico	Catió- nico	%	Tensio- activo	%	Disolventes y/o coadyuvantes	%	pH	Acidificador o alcalinizador
128	Gantrez ES 225	IV b	0,4	Sandopan DTGAC	0,7	10	10	9,2	NaOH
129	26.13.14	IV b	0,3	Emcol E. 607 TA-2	0,7	3 5	3 5	5	HCl
130	Cyanamer A 370	VII b	0,3	Elfan OS 46	0,6	12	12	7	HCl
131	PA-10	VII b	0,3	Rencopal 349	0,6	10	10	4,5	NaOH
132	Hydagen F	IXb	0,35	Maypon 4 CT	0,9	10	10	6,8	HCl
133	26.13.14	PD 170	0,5	Tween 20	0,5	8	8	3	HCl
134	28.29.30	AZA-6	0,5	TA-I	0,5	10	10	7,3	HCl
135	Versicol K.11	AZA-7	0,6	AKypo RLM 100	0,6	10	10	7	HCl
136	Versicol E.5	PEI 18	0,4	Bromuro de trime- tilcetilamonio	0,6	5	5	4	HCl
137	Gantrez ES 425	Reten 210	0,4	Sétacin 103 spezial	0,6	12	12	7,8 9,1	NaOH NaOH
138	28.29.30	Reten 220	0,4	Sétacin 103 spezial	0,6	12	12	5,5	HCl
139	28.29.30	Reten 220	0,4	Bromuro de Trime- tilcetilamonio	0,6	5	5		
140	28.29.30	Merquat 100	0,6	Sandopan DTG AC	0,1	10	10	8	HCl
141	Versicol E.5	Gatrex	0,2	Hostapur SAS 30	0,5	12	12	7 9,4	NaOH NaOH
142	Resina TV 242	PD 170	0,4	Pluronic L 62	0,15	8	8		

TABLA IV - CHAMFUS

Ejem- plo nº	Polímero Anión- nico	Catió- nico	%	Tensio- activo	%	Disolventes y/o coadyuvantes	%	pH	Acidificador o alcalinizador
143	Versicol E. 5	0,4	Polímero G. 9	0,6	AST 1214	15		8	NaOH
144	Flexan500	0,4	Polímero G. 8	0,6	AST 1214	15	Dietanolamida de copra	7	NaOH
145	Flexan 130	0,4	Polímero G. 5	0,6	AST 1214	15		7,5	NaOH
146	28.29.30.	0,4	Polímero G. 7	1	ACE	15		6,5	HCl
147	Gantrez ES 425	0,5	Polímero G. 6	0,5	AES	15		7	NaOH
148	Gantrez ES 425	0,3	Polímero G.10	0,3	AST 1214	15		6,5	HCl
149	Lignosulfonato C. 10	0,4	K I.a	0,6	TA-I	10		3	HCl
150	Lignosulfonato C. 14	0,4	Cartarétine F.4	0,6	AST 1214	15		8	Trietanolamina

EJEMPLO 151

Se prepara un champú mezclando, de manera conocida por sí misma, los compuestos siguientes:

5	Polímero catiónico injertado y reticulado PGR 1	0,6 g
	Gantrez ES 425	0,4 g
	Sétacin 103 Spezial	15 g
	El pH se ajusta a 8,5 con sosa	
	Agua, csp	100 g

10 Se aplica este champú a los cabellos y se aclara. Se comprueba, como para las composiciones 1 a 43 y 70 a 151, que los cabellos mojados se desenredan fácilmente, los cabellos secos son brillantes, no son eléctricos y tienen buen porte.

15

EJEMPLO 152

Se prepara un champú que tiene la composición siguiente:

20	Polímero catiónico PGR 1	0,5 g
	Polímero aniónico P3	0,5 g
	Anfótero 1	5 g
	T.A-1	5 g
	pH 8,5	
25	Agua, csp	100 g

Tras tratamiento con champú y aclarado de los cabellos, se comprueba que los cabellos no son eléctricos y que tienen buen porte tras secado.

30 Reemplazando el polímero PGR 1 antes citado, en las composiciones de los ejemplos 151 y 152, por los polí-

meros PGR-2, PGR-3, PGR-4 a PGR-17, se obtienen resultados similares.

EJEMPLOS 153 a 158

5

Se preparan las composiciones de aclarado, o denominadas "aclarados", que siguen, añadiendo agua en cantidad suficiente para 100 g.

05048

Ej.	Polímero aniónico	%	Polímero catiónico	%	Tensioactivo	%	pH
153	Gantrez ES 425	0,5	K. Ia	1,5	TA-1	0,5	3 Acido tartárico
154	Gantrez ES 425	0,2	K. Va	0,6	TA-1	1	7 HCl
155	28-29-30	0,6	K. Ia	0,5			8,6 Trietanolamina
156	Gantrez ES 425	0,4	Cartarétine F.4 1				7,5 HCl
157	28-29-30	0,4	Merquat 550	0,4			8,2 HCl
158	Versicol E 5	0,4	Gafquat 755	0,6			8,3 HCl

Aplicando 20 g de cada una de estas composiciones a cabellos limpios, húmedos y escurridos, y aclarando tras algunos minutos, se comprueba que los cabellos mojados se desenredan fácilmente, que los cabellos secos tienen nervio, son fáciles de peinar y el porte del marcado es bueno.

#### EJEMPLO 159

Se prepara la composición siguiente:

Polímero K Ia	0,5 g
Versicol K 11	0,4 g
pH ajustado a 8,4 con ácido clorhídrico	
Agua, csp	100 cc

Esta composición se utiliza como loción para marcar.

Tras impregnación de los cabellos secos con esta loción, se enrollan en rulos de marcar que tienen un diámetro de 15 a 30 mm, y luego se secan los cabellos con aportación exterior de calor. Tras retirar los rulos, se obtiene un marcado que tiene buen porte en el tiempo, siendo los cabellos, por otra parte, no eléctricos y flexibles.

#### EJEMPLO 160

Se prepara la composición de tinción siguiente:

Alcohol cetílico	15 g
Cetilestearilsulfato sódico	4 g
Alcohol estearílico etoxilado (15 moles de óxido de etileno)	3 g

	Alcohol láurico	5 g
	Polímero G 4	3 g
	Amoniaco de 22°Bé	10 ml
	Sulfato de metadiaminoanisol	0,048 g
5	Resorcina	0,420 g
	Meta-aminofenol base	0,150 g
	Nitro-para-fenilendiamina	0,085 g
	Paratoluilendiamina	0,004 g
	Acido etilendiaminotetraacético, vendido	
10	bajo la denominación Trilon B	1,000 g
	Agua, csp	100 g

Se mezclan 30 g de esta fórmula con 45 g de agua oxigenada de 20 volúmenes, que contiene 0,7% de Flexan 500.

15 Se obtiene una crema lisa, consistente, agradable de aplicar y que se adhiere bien a los cabellos.

Tras 30 minutos de acción se aclara, se hace el marcado y se seca. Los cabellos son brillantes, tienen nervio y cuerpo, volumen y flexión. En cabellos 100% blancos se obtiene un rubio.

20

#### EJEMPLOS 161 a 164

Se preparan las composiciones siguientes, destinadas a ser utilizadas como champús colorantes:

25

TABLA V

Ej.	Polímero aniónico	% g	Polímero catiónico	% g	Tensioactivo	% g	pH	Acidificador o alcalinizador
161	P-COL	1	G-4	0,2	TA-1	10	7	
162	P-COL	0,4	Polímero Ka Xb	0,6	TA-2	10	8,7	NaOH
163	P-COL	0,5	Cartarétine F4	0,5	TA-1	10	9	NaOH
164	P-COL	0,6	Merquat 550	0,4	TA-1	10	9	

Añadiendo agua en cantidad suficiente para 100 g, se aplican 20 g de cada una de esas composiciones a los cabellos, y tras 20 min de acción, aclarado y secado, se comprueba:

- 5 - para la composición 161, aplicada a cabellos descolorados, una coloración de reflejos cenicientos;
- para la composición 162, aplicada a cabellos rubios claros, una coloración de reflejos cenicientos;
- para la composición 163, aplicada a cabellos rubios claros, una coloración de reflejos cenicientos;
- 10 - para la composición 164, aplicada a cabellos descolorados, una coloración de reflejos cenicientos;

#### EJEMPLO 165

15

#### Crema de tratamiento

Se prepara la composición siguiente:

Polímero K Ia	0,5 g
Polímero 28.29.30	0,5 g
neutralizado a pH 8 con trietanolamina	
20 Alcohol estearílico oxietilenado con 2 moles de óxido de etileno, vendido bajo la denominación	
Brij 72 por la sociedad Atlas	15 g
Trietanolamina, csp	pH 8
Agua, csp	100 g

25

Se aplican 20 a 40 g de esta crema a cabellos limpios, húmedos y escurridos. Se deja actuar 5 minutos, y se aclara.

Los cabellos mojados se desenredan fácilmente.

Los cabellos secos tienen nervio, son fáciles de peinar y el porte del marcado es bueno.

30

EJEMPLO 166Crema de tratamiento

Se prepara la composición siguiente:

5	Cartarétine F.8	1	g
	Gantrez ES 425	1	g
	neutralizado a pH 5,5 con trietanolamina		
	Brij 72	18	g
	Acido tartárico, csp	pH	3
10	Agua, csp	100	g

Se aplican 20 a 40 g de esta crema a cabellos limpios, húmedos y escurridos. Se deja actuar 5 minutos y se aclara.

Los cabellos mojados se desenredan fácilmente.

15 Los cabellos secos tienen nervio, son fáciles de peinar y el porte del marcado es bueno.

EJEMPLO 167Leche

20

Se prepara la composición siguiente:

	Polímero K Ia	1,5	g
	Gantrez ES 425	0,5	g
	neutralizado a pH 5,5 con triisopropanolamina		
25	T.A.-1	0,5	g
	ACSPO	4	g
	Monoetanolamida de copra	1	g
	Acido tartárico, csp	pH	3
	Agua, csp	100	g

30

Se aplican 20 a 40 g de esta leche a cabellos

limpios, húmedos y escurridos. Se deja actuar 5 minutos y se aclara.

Los cabellos mojados se desenredan fácilmente.

5 Los cabellos secos tienen nervio, son fáciles de peinar y el porte del marcado es bueno.

#### EJEMPLO 168

Se prepara la composición siguiente:

10	Cartarétine F-4	0,5 g
	Versicol E.5	0,2 g
	Acido esteárico	9 g
	Acidos grasos de coco	0,8 g
	Trietanolamina	4,5 g
15	Glicerina pura	5 g
	Perfume	
	pH 8,5	
	Agua, csp	100 g

20 Esta composición, utilizada como espuma para afeitar, se introduce en un dispositivo de aerosol que contiene 10% en volumen de dicha composición y 90% en volumen de un gas propulsor, que es una mezcla de Freon F 114 y Freon 12, en proporciones de 60/40.

25

#### EJEMPLO 169

Se prepara la composición siguiente:

	Merquat 550	0,1 g
	Hydagen F	0,2 g
30	Acido esteárico	9 g

	Acidos grasos de coco	0,8 g
	Trietanolamina	4,5 g
	Glicerina pura	5 g
	Perfume	
5	pH 8,5	
	Agua, csp	100 g

Esta composición constituye una espuma para afeitar.

La composición así preparada se introduce en un dispositivo de aerosol, en proporciones de 10% en volumen de la composición y 90% del gas propulsor, idéntico al del ejemplo 168.

Se comprueba, tras aclarado y afeitado, que la piel tiene un tacto flexible y liso.

Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar una de las variantes de la invención, consistentes en formar la asociación de un polímero catiónico con un polímero aniónico sobre los cabellos.

#### 20 EJEMPLO 170

Se preparan las dos composiciones siguientes:

##### Composición S<sub>1</sub>:

	Polímero Ka Xb	1 g
25	pH ajustado a 5 con HCl	
	Agua, csp	100 g

Esta composición puede contener un colorante destinado a colorear la solución.

##### Composición S<sub>2</sub>:

30	Gantrez ES 425 neutralizado	0,6 g
----	-----------------------------	-------

Sulfato sódico de éter alcohílico ( $C_{12}-C_{14}$ ) oxietileno  
 nado con 2,2 moles de óxido de etileno  
 el pH se ajusta a 7,5 con sosa

Agua, csp 100 g

5 Esta composición puede contener un perfume y colorantes destinados a colorear la composición.

Se aplica a los cabellos la primera composición  $S_1$ , que constituye una composición para antes del champú, y tras algunos minutos de aplicación se aclara con agua y se efectúa un tratamiento con champú con la composición  $S_2$ . Tras aclarado y secado, los cabellos tienen aspecto flexible, no son eléctricos, y tienen buen porte en el tiempo.

15 EJEMPLO 171

Se procede como se ha indicado en el ejemplo 170, utilizando sin embargo, las composiciones  $S_1$  y  $S_2$  siguientes:

20 Composición  $S_1$ :

Polímero IV b 0,5 g

Agua, csp 100 g

Composición  $S_2$ :

Flexan 500 0,5 g

25 AST 1214 10 g

pH 7

Agua, csp 100 g

Se comprueban resultados similares a los indicados en el ejemplo 170.

EJEMPLOS 172 a 177

5 La siguiente Tabla VI está destinada a ilustrar otras composiciones utilizables en un procedimiento en dos tiempos. Se preparan por separado las partes de las composiciones siguientes que figuran en la tabla nº VI.

Se aplican 20 g de la parte I. Se deja actuar algunos minutos. Sin aclarar, se aplican 20 g de la parte II.

10 Se da masaje para asegurar la homogeneidad de la mezcla. Se aclara. Los cabellos mojados se desenredan fácilmente. Los cabellos secos tienen nervio, son fáciles de peinar y el porte del marcado es bueno.

15 EJEMPLOS 178 a 184

20 Se preparan las partes de las composiciones siguientes que figuran en la tabla nº. Se aplican 20 g de la parte I. correspondiente a los ejemplos 178 a 184. Se deja actuar algunos minutos. Sin aclarado, se aplican 20 g de la parte II correspondiente a los ejemplos 179 a 185 de la Tabla nº VII.

25 Se da masaje para asegurar la homogeneidad de la mezcla. Se aclara. Los cabellos mojados se desenredan fácilmente. Los cabellos secos tienen nervio, son fáciles de peinar y el porte del marcado es bueno.

TABLA VI - PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE LOS CABELLOS EN DOS TIEMPOS

	Ejemplo 172	Ejemplo 173	Ejemplo 174	Ejemplo 175	Ejemplo 176	Ejemplo 177
<u>Parte I</u>						
Polímero K Ia	0,8 g	-	-	3 g	-	-
Cartarétine F.8	-	0,8 g	-	-	4 g	-
G. 4	-	-	0,8 g	-	-	3 g
T.A. I	10 g	10 g	10 g	-	-	-
Acido tartárico, csp	pH 5,7	pH 5,2	pH 5,8	pH 7,4	pH 6,5	-
Agua, csp	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
						pH 5,1
<u>Parte II</u>						
28.29.30 neutralizado a pH 8 con trietanolamina	0,8 g	0,8 g	0,8 g	-	-	-
Gantrez ES 425 neutralizado a pH 5,5 con trietanolamina	-	-	-	1 g	2 g	1 g
T.A.-1	-	-	-	1 g	1 g	1 g
Trietanolamina, csp	pH 8	pH 8	pH 8	-	-	-
Acido tartárico csp				pH 5,1	pH 5	pH 5,1
Agua, csp	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

TABLA VII - TRATAMIENTO DE LOS CABELLOS EN DOS TIEMPOS

	Ejemplo 178	Ejemplo 179	Ejemplo 180	Ejemplo 181	Ejemplo 182	Ejemplo 183	Ejemplo 184
<u>Parte I</u>							
Merquat 100	1 g	1 g					
Polímero G.5			1 g	1 g			
Onamer M					1 g	1 g	
G-12							1 g
pH espontáneo	5,8	5,8	6,7	6,7	7,3	7,3	6,3
Agua, csp	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
<u>Parte II</u>							
Gantrez ES 425 neutralizado al 100% con sosa	1 g		1 g		1 g		
Flexan 500		1 g					
Polímero 28.29.30 neutralizado al 100% con trietanolamina				1 g		1 g	
Versicol E.5							1 g
pH espontáneo	7,3	7,2	7,3	7,7	7,3	7,7	3
Agua, csp	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

EJEMPLO 185

De la misma manera que para los ejemplos 172 a 184, se preparan las composiciones siguientes:

5

Composición S<sub>3</sub>:

G 14	1 g
Monoetanolamina, csp	pH 6,3
Agua, csp	100 g

Composición S<sub>4</sub>:

10

Resina TV 242 neutralizada al 100%	1 g
pH ajustado a 6,4 con sosa	
Agua, csp	100 g

Aplicando sucesivamente esas dos composiciones a los cabellos se observan resultados similares a los mencionados para los ejemplos 172 a 184.

15

EJEMPLO 186

Se procede de la misma manera que la indicada en el ejemplo 185, utilizando sucesivamente, y en ese orden, las composiciones siguientes:

20

Composición S<sub>5</sub>:

Reten 220	1,25 g
pH 7	
Agua, csp	100 g

25

Composición S<sub>6</sub>:

Reten 421	1 g
pH 3	
Agua, csp	100 g

30

Se observa, como precedentemente, una mejora

del porte de los cabellos y una facilidad de peinado.

EJEMPLOS 187 a 193

5            Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar champús, consistentes en aplicar sucesivamente, y en ese orden, las partes I y II que figuran en la tabla que sigue.

10           Se impregnan primero los cabellos mojados con la parte I, y luego, tras algunos minutos de acción, se enjuaga y después se aplica la parte II, impregnando bien los cabellos. Tras algunos minutos de acción (aprox. 10 min) se aclara y se secan los cabellos.

15           Los cabellos mojados y tratados son fáciles de desenredar, y los cabellos secos tienen nervio, no son eléctricos y tienen buen porte en el tiempo.

05048

TABLA VIII - EJEMPLO DE CHAMPU

Ej. no	PARTE I				PARTE II				
	Polímero	% g activo	Tensio-activo	% g	Polímero	% g activo	Tensio-activo	% g	
187	JR 400	0,5	AST1214	15	Resina TV 242	0,5	TA-1	10	Acido o base
188	AZA-1	1	TA-2	10	Gantrez ES 425	0,5	Akypo RLM 100	10	pH
189	KI	1	TA-1	10	Gantrez ES 425	0,5	"	10	pH
190	Polymin P	1	TA-1	10	Gantrez ES 425	0,5	AST 1214	10	HCl
191	Onamer M	0,5	TA-1	10	28-29-30	0,5	AST 1214	10	HCl
192	Bromuro de poli-l-butil-4-vinilpiridinio	0,6	TA-1	10	28-29-30	0,5	AST 1214	15	NaOH
193	Catrex	0,6	Myrj 53	10	Gantrez ES 225	0,3	Sandopan DTC	8	pH

EJEMPLO 194

Se preparan las composiciones siguientes:

Composición S<sub>7</sub>:

- 5 Copolímero de ácido adípico/dimetilaminohidroxipropil/dietilentriamina, vendido bajo la denominación Cartarétine F. 4 por la sociedad Sandoz 0,8 g
- Terpolímero de acetato de vinilo/ácido crotónico/neodecanoato de vinilo, vendido bajo la denominación Resina 28.29.30 por la sociedad National Starch 0,8 g
- (pH 8 con trietanolamina)
- TA-1 10,0 g
- Monoetanolamina, csp pH 9,5
- Agua, csp 100 ml

- 15 El pH de la composición S<sub>7</sub> se elige de forma que impida la precipitación de los dos polímeros.

Composición S<sub>8</sub>:

- Acido tartárico, csp pH 2,5
- Agua, csp 100 ml

- 20 Se aplican sobre los cabellos, blandos y finos, limpios y húmedos, 20 ml de la composición S<sub>7</sub>.

Tras algunos minutos de acción se aplica la composición S<sub>8</sub>. La aplicación se hace dando masaje a los cabellos para mezclar bien las dos partes. Se obtiene así un

25 pH de 7, al que los dos polímeros presentes precipitan sobre los cabellos.

Se deja actuar 10 minutos y se aclara con agua. Se hace el marcado y se secan los cabellos.

- 30 Los cabellos secados están endurecidos. Tienen nervio, son brillantes y tienen cuerpo y volumen.

EJEMPLO 195

Se procede de la misma manera que se ha indicado en el ejemplo 194, reemplazando sin embargo, la Cartarétine F.4 por el polímero K Ia.

Se obtienen los mismos resultados.

EJEMPLO 196

Se preparan las composiciones siguientes:

Composición S<sub>9</sub>:

Cartarétine F.8	3 g
Gantrez ES 425 neutralizado a pH 5,5 con trietanolamina	1 g
Acido tartárico, csp	pH 3
T.A.-1	1 g
Agua, csp	100 g

Composición S<sub>10</sub>:

Monoetanolamina al 5% pH 10,8	22 g
Agua, csp	100 g

Se obtienen los mismos resultados que con las composiciones S<sub>7</sub> y S<sub>8</sub> del ejemplo 194.

EJEMPLO 197

Se preparan las siguientes composiciones destinadas a permanente:

Composición S<sub>11</sub>:Líquido reductor:

- Acido tioglicólico	3 g
----------------------	-----

	- Acido tioláctico	2 g
	- Amoniaco de 22ºBé	4 g
	- Trietanolamina	3,5 g
	- Cartarétine F.8	1 g
5	- Perfume	
	- Colorante	
	- Agua, csp	100 g
	<u>Composición S<sub>12</sub>:</u>	
	<u>Líquido Fijador:</u>	
10	- Bromato potásico	9,5 g
	- Flexan 130	1 g
	- Acido tartárico	pH 6,5
	- Perfume	
	- Colorante	
15	- Agua, csp	100 g

En cabellos sensibilizados, el líquido reductor se aplica muy fácilmente y penetra profundamente en los cabellos.

Tras aclarado y aplicación del líquido fijador, se observa un rizado muy fuerte y regular.

Tras secado, el porte del peinado es particularmente bueno.

EJEMPLOS 198 a 200

25

Se preparan las composiciones siguientes:

	Ej.198	Ej.199	Ej. 200
Cartarétine F.8	1,5 g	6 g	1,5 g
Gantrez ES 425	0,5 g	3 g	0,5 g

neutralizado a pH 7,5 con  
triisopropanolamina

5	TA-1	0,5 g	3 g	-
	Acido tartárico, csp	pH 3	pH 3	pH 3
	Agua, csp	100 g	100 g	100 g

Se liofilizan las composiciones

10

EJEMPLO 201

Se procede igualmente para la composición siguiente:

te:

	Cartarétine F.8	1,5 g
15	28.29.30 neutralizado a pH 8 con trietanolamina	0,5 g
	Sosa, csp	pH 9,9
	Agua, csp	100 g

Se liofiliza la composición.

20

En el momento del empleo se introducen 0,5 g de liofilizados del ejemplo 198, 200 o 201 en 25 g de agua, y se aplica sobre los cabellos. Los cabellos así tratados, tras secado, tienen nervio y tienen buen porte en el tiempo.

25

Se introducen 0,12 g de liofilizado del ejemplo 199 en 25 g de agua, y se aplica sobre los cabellos. Se observan resultados similares.

EJEMPLOS 202 a 206

30

Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar una variante de la invención, consistente en formar primero un complejo con el polímero aniónico y el polímero catiónico, y aplicarlo sobre los cabellos mediante un agente que permita la transferencia y la fijación.

EJEMPLO 202

Se prepara la composición siguiente:

10 1 g del producto resultante de la formación de complejo del cloruro del polímero G-2, con el polímero vendido bajo la denominación Aristoflex A, presentes en proporciones estequiométricas, se mezcla con 15 g del tensioactivo vendido bajo la denominación AKYPO RLM 100. El pH se ajusta a 8 con sosa, y se añade agua para completar la composición. Se introduce igualmente perfume y colorantes, para colorear la composición. La composición así preparada se aplica a los cabellos, que se impregnan de ella. Tras aclarado y secado, los cabellos presentan buen porte en el tiempo. Se obtienen resultados similares aplicando las composiciones siguientes:

TABLA IX

Ej.	Complejo		% g	Tensio-activo	% pH	Acido o base
	Polímero aniónico	Polímero catiónico				
203	28.29.30	G-4	0,9	Akypo RLM 100	10 8,2	NaOH
204	Sal sódica de carboximetilcelulosa	G-12	1	AST 1214	12 3	HCl
205	Flexan 500	G-4	1	AST 1214	25 7,5	NaOH
206	Flexan 130	G-4	1,5	AST 1214	15 7,8	NaOH

EJEMPLOS 207 a 209

Se obtiene un marcado que tiene buen porte en el tiempo, con un efecto de formación de polvo casi nulo, para  
5 las composiciones siguientes (tabla X), aplicadas a cabellos húmedos y escurridos, según los procedimientos habituales.

<u>Ej.</u>	<u>Polímero aniónico</u>	<u>% g.</u>	<u>Polímero catiónico</u>	<u>% g.</u>	<u>Disolvente</u>	<u>d<sub>20</sub> Alcohol</u>	<u>pH</u>
207	Gantrez ES 425	1	Gafquat 734	1	Alcohol etílico	102	8,3
208	"	1	KIa	1	"	702	9,2
209	"	1	Cartarétine F8	1	"	102	8,9

Añadiendo el agua en cantidad suficiente para  
100 g.

EJEMPLOS 210 a 212

5

Se preparan las composiciones ilustradas en la  
siguiente Tabla XI:

05048

<u>Ej.</u>	<u>Polímero aniónico</u>	<u>% g</u>	<u>Polímero catiónico</u>	<u>% g</u>	<u>Tensioactivo</u>	<u>% g</u>	<u>Disolvente</u>	<u>pH</u>
210	Gantrez ES 425	1	Cartarétine P8	1			Alcohol etílico 10º	8,9
211	28-29-30	0,5	Cartarétine P4	0,5	TA-1	0,5	" 50º	9,5
212	P3	0,25	Cartarétine P4	0,5			" 50º	9,5

Se aplica cada una de esas composiciones sobre las uñas, y se comprueba, tras secado, al cabo de algunos minutos, un endurecimiento de las mismas.

5

EJEMPLOS 213 a 217

Se han preparado los champús que tienen las composiciones siguientes:

05048

Ej. Aniónico	Polímero		Tensioactivo	pH	Alcalinizador o acidificador
	% g Aniónico	% g Catiónico			
213 28-29-30	0,4	K.Ia	Amphosol DFC/MCA	8,8	HCl
214 28-29-30	0,4	K.Ia	Steinapon AMB 13 DehytonAB 30	8,5	HCl
215 28-29-30	0,4	K.Ia	Amphotére 1	8	HCl
216 Gantrez ES 425	0,2	KAXb	Dériphath 160	7,5	HCl
217 Gantrez ES 425	0,4	KAXb	Aromox DM 14 TA-1	8,5	HCl
				5	

Se impregnan los cabellos, respectivamente, con estos diferentes champús, y tras haberlos dejado actuar algunos minutos se aclara.

5 Se comprueba que los cabellos mojados se desenredan fácilmente, tienen un bello lustre y no son pegajosos.

Los cabellos secados son brillantes, no son eléctricos, y tienen buen porte en el curso del tiempo.

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para tratar materias queratínicas textiles o no humanas con objeto de fijar un polímero aniónico, caracterizado por el hecho de que se utiliza, en ocasión de la aplicación de dicho polímero, un polímero catiónico en combinación con el polímero aniónico en medio disolvente, y porque se procede a un aclarado tras la aplicación.

15

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza una composición que contiene, en calidad de polímero aniónico, un polímero que comprende unidades sulfónicas, carboxílicas o fosfóricas, y que tiene un peso molecular comprendido entre 500 y 5 millones.

20

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que, en calidad de polímero catiónico, se elige un polímero que comprende unidades amina primaria, secundaria, terciaria, cuaternaria, que tiene un peso molecular comprendido entre 500 y 2 millones.

25

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que se emplea al menos un agente tensioactivo aniónico, catiónico,

30

08019

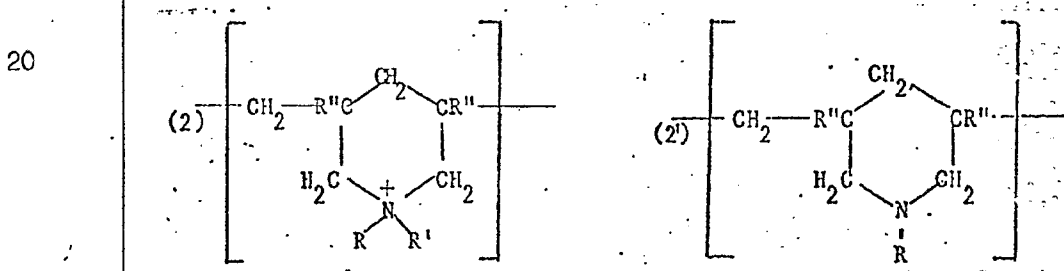
1 no iónico o anfótero, o una mezcla de ellos.

5 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que se emplea un agente tensioactivo no iónico, débilmente aniónico, anfótero, o una mezcla de ellos.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el medio disolvente está constituido por un medio acuoso.

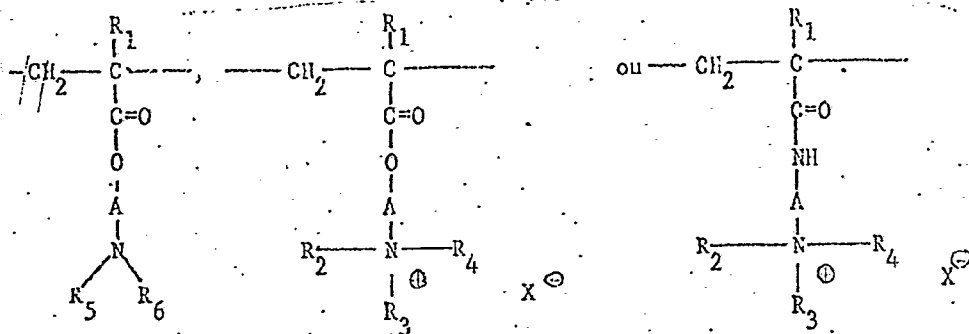
10 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por el hecho de que el disolvente se elige entre monoalcoholes, polialcoholes, éteres de glicol, ésteres de glicol y ácidos grasos, cloruro de metileno, utilizados solos o en mezcla.

15 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por el hecho de que el polímero catiónico se elige entre: 1) derivados cuaternarios de éter de celulosa; 2) polímeros cíclicos solubles en agua, elegidos entre homo- o copolímeros de fórmula:



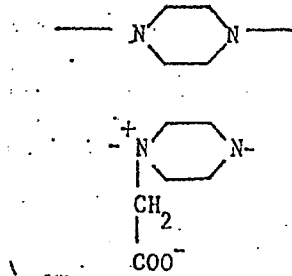
25 donde R'' designa hidrógeno o metilo, R y R' designan, independientemente uno de otro, una agrupación alcoholilo que tiene 1 a 22 átomos de carbono, una agrupación hidroxialcoholilo, una agrupación amidoalcoholilo, y donde R y R' pueden designar, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, una agrupación heterocíclica tal como pi-

1 peridinilo o morfolinilo asociada a un anión aceptable en  
 2 cosmética; 3) homo- o copolímeros catiónicos derivados de  
 3 ácido acrílico o metacrílico, con unidades:



15 donde  $R_1$  es H o  $\text{CH}_3$ , A es un grupo alcoholilo lineal o rami-  
 ficado, con 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo hidroxial-  
 cohilo de 1 a 4 átomos de carbono,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ , idénticos  
 20 o diferentes, son un grupo alcoholilo que tiene de 1 a 18  
 átomos de carbono, o bencilo,  $R_5$  y  $R_6$  designan H o alcoholi-  
 lo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, X designa halógeno  
 o metosulfato; 4) polímeros catiónicos elegidos entre los  
 25 polímeros de fórmula  $\text{---A---Z---A---Z---}$ , donde A designa un radical  
 que comprende dos funciones amina, y de preferencia  $\text{---N---N---}$ ,  
 y Z designa el símbolo B o B', idénticos o diferentes, que  
 designan un radical alcoholileno no sustituido o sustituido  
 con agrupaciones hidroxilo, y que puede comprender además  
 30 átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre, 1 a 3 ciclos aromá-  
 ticos y/o heterocíclicos; polímeros de fórmula  $\text{---A---Z}_1\text{---A---Z}_1\text{---}$ ,  
 donde A tiene el mismo significado que antes, y  $Z_1$  designa  
 el símbolo  $B_1$  o  $B'_1$ , y significa al menos una vez  $B'_1$ , sien-  
 do  $B_1$  un radical alcoholileno o hidroxialcoholileno, siendo  $B'_1$   
 un radical alcoholileno no sustituido o sustituido con uno o  
 varios radicales hidroxilo, e interrumpido por uno o va-

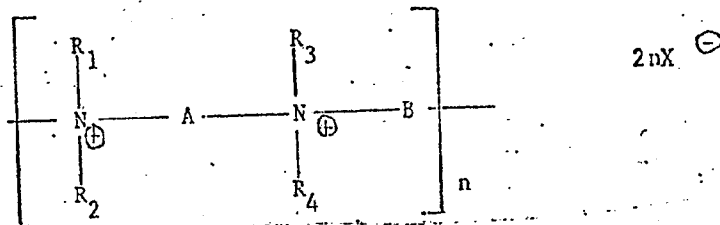
1 rios átomos de nitrógeno sustituido con una cadena alcoholo  
 eventualmente interrumpida por un átomo de oxígeno, y que  
 comprende una o varias funciones hidroxilo y/o carboxilo;  
 polímeros de fórmula  $-A'-Z'-A'-Z'-$ , donde A' designa una  
 5 mezcla de radicales:



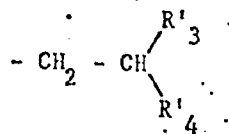
10

y Z' tiene los significados indicados para  $B_1$ , B, B' o  $B'_1$ ,  
 las sales de amonio cuaternario y los productos de oxida-  
 ción de los polímeros  $-A-Z-A-Z-$  y  $-A-Z_1-A-Z_1-$ ; 5) polímeros  
 cuaternarios: I) a base de unidades repetidas de fórmula:

15



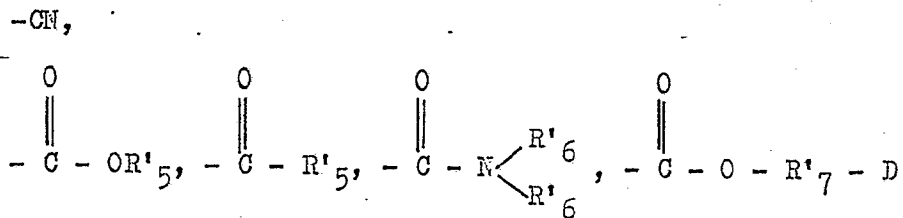
20 donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ , iguales o diferentes, representan  
 radicales alifáticos, alicíclicos o arilalifáticos que con-  
 tienen como máximo 20 átomos de carbono, o radicales hidro-  
 xialifáticos inferiores, o bien  $R_1$  y  $R_2$  y  $R_3$  y  $R_4$ , juntos  
 o por separado, constituyen con los átomos de nitrógeno a  
 25 los que están unidos unos heterociclos que contienen even-  
 tualmente un segundo heteroátomo distinto del nitrógeno, o  
 bien  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  representan una agrupación



30

designando  $R'_3$  hidrógeno o alcoholo inferior, y  $R'_4$  designa

1



5

o bien

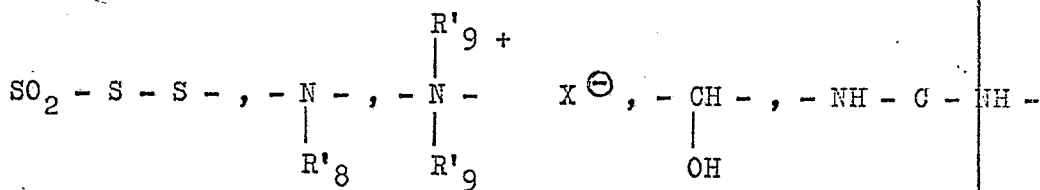
$$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}'_7-\text{D},$$

designando  $\text{R}'_5$  alcoholo inferior, designando  $\text{R}'_6$  hidrógeno o alcoholo inferior, designando  $\text{R}'_7$  alcoholeno y designando D una agrupación amonio cuaternario;

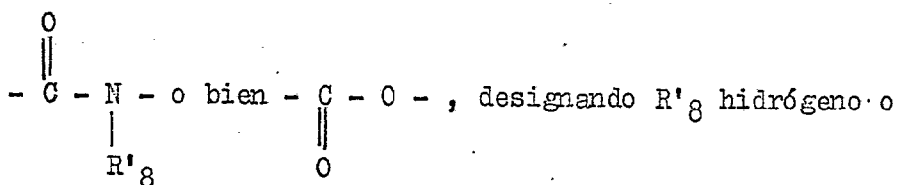
10

A y B pueden representar agrupaciones polimetilénicas que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, que pueden ser lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas, y que pueden contener intercalados en la cadena principal uno o varios ciclos aromáticos, o pueden representar una o varias agrupaciones  $-\text{CH}_2-\text{Y}-\text{CH}_2-$ , designando Y: O, S, SO,

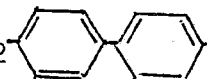
15



20



25

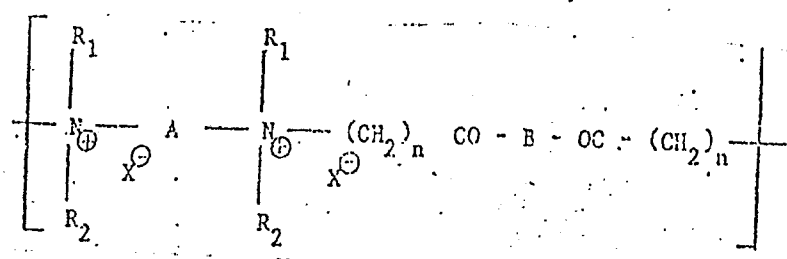
bien A y  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_3$  forman, con los dos átomos de nitrógeno a los que están unidos, un ciclo de piperazina, B puede designar igualmente  $-\text{CH}_2-$  $-\text{CH}_2-$ , y  $\text{X}^\ominus$  es un anión derivado de un ácido mineral u orgánico; o II) de unidades repetidas:

30

08019

1

5



10

donde A designa un radical alcohileno o hidroxialcohileno lineal o ramificado, saturado o insaturado; B designa: (a) un resto de glicol de fórmula -O-Z-O-, donde Z designa un radical hidrocarburo lineal o ramificado, o bien una agrupación que responde a las fórmulas -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o bien -O- $\left[ \begin{array}{c} CH_2-CH-O \\ | \\ CH_3 \end{array} \right]_y$ -CH<sub>2</sub>-CH-, donde 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 de fórmula:

15



20

(c) un resto de diamina bis-primaria de fórmula:



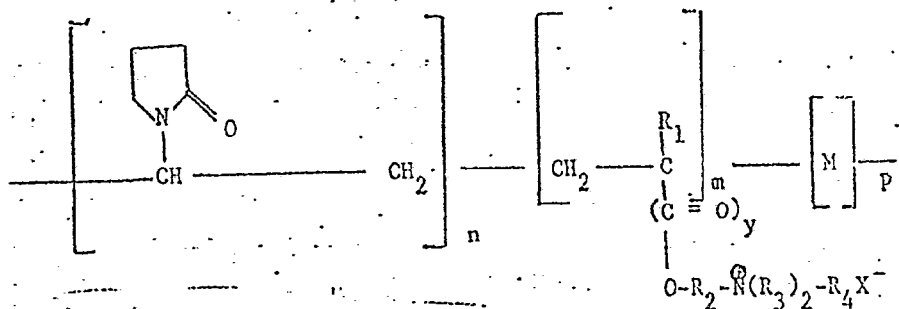
25


con Y designa un radical hidrocarburo lineal o ramificado, o el radical bivalente -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; (d) una agrupación ureileno de fórmula -NH-CO-NH-; R<sub>1</sub> designa un radical alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; R<sub>2</sub> designa un radical hidrocarburo lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, o los radicales R<sub>2</sub> pueden

designar igualmente agrupaciones metileno-unidas entre ellas, y que forman con A, cuando A designa un radical etileno, y los dos átomos de nitrógeno un radical bivalente derivado de la piperazina, que responde a la fórmula:



$X^{\ominus}$  designa un haluro, y en particular bromuro o cloruro, y n designa el número 1 o un número entero de 3 a 10; 6) copolímeros derivados de N-vinilpirrolidona, de fórmula:



donde n está comprendido entre 20 y 99% en moles, m está comprendido entre 1 y 80% en moles, p representa 0 a 50% en moles,  $n + m + p = 100$ , y designa 0 o 1,  $R_1$  representa H o  $\text{CH}_3$ ,  $R_2$  designa  $-\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2-$  o  $\text{C}_x\text{H}_{2x}$ , donde x varía entre 2 y 18,  $R_3$  designa  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,   $\text{CH}_2-$ ,  $R_4$  designa  $\text{CH}_3$  o  $\text{C}_2\text{H}_5$ , X designa Cl, Br, I,  $1/2 \text{SO}_4$ ,  $\text{HSO}_4$  o  $\text{CH}_3\text{SO}_4$ , y M es una unidad monómera resultante de la heteropolimerización; 7) poliaminoamidas eventualmente reticuladas; 8) polialcohlenaminas eventualmente alcoxiladas o alcoholadas; 9) polímeros que contienen en su cadena unidades de vinilpiridina o vinilpiridinio; 10) resinas de urea-formaldehído; 11) condensados de poliamina y epiclohidrina; 12) homo- o copolímeros de vinilbencilamonio; 13) po-

1 | liureileno cuaternario; 14) polímeros colorantes consti-  
tuidos por una mezcla de polímero catiónico hidrosoluble  
que comprende agrupaciones amina secundarias o terciarias  
o amonio cuaternario, que o bien forman parte de, o bien  
5 | sirven para la unión directa o indirecta de compuestos por-  
tadores de agrupaciones cromóforas o cromógenas arílicas o  
arilalifáticas, estando entendido que si la cadena princi-  
pal comprende agrupaciones amina que formen parte de dichos  
compuestos portadores antes citados, comprende necesariamen-  
10 | te además al menos 10% de grupos amina alifáticos, en rela-  
ción al número total de agrupaciones amina de la cadena.

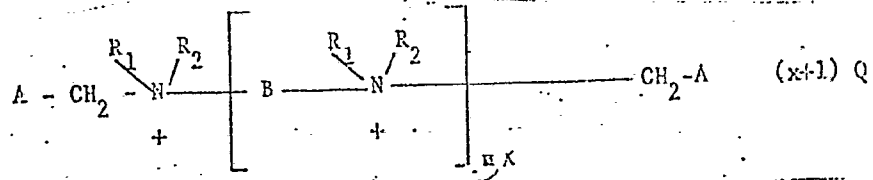
9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, ca-  
racterizado por el hecho de que la poliamino-amida reticu-  
lada se elige entre: a) poliamino-amidas reticuladas, alco-  
15 | hiladas o no, obtenidas por reticulación de una poliamino-  
amida preparada por policondensación de un compuesto ácido  
con una poliamida, con un agente reticulador elegido entre  
epihalohidrinas, diepóxidos, dianhidridos, anhídridos in-  
saturados, derivados bis-insaturados, en proporción com-  
20 | prendida entre 0,025 y 0,35 moles por agrupación amina de  
la poliamino-amida; b) poliamino-amidas reticuladas solu-  
bles en agua, obtenidas por reticulación de una poliamino-  
amida antes definida, con un agente reticulador elegido  
entre: I) bis-halohidrinas, bis-azetidinio, bis-haloacilo-  
25 | diaminas y bis-haluros de alcohol; II) oligómeros obteni-  
dos por reacción de un compuesto del grupo I), o de epi-  
halohidrinas, diepóxidos, derivados bis-insaturados, con  
un compuesto bifuncional reactivo respecto a estos compues-  
tos; III) el producto de cuaternización de un compuesto del  
30 | grupo I) y de los oligómeros del grupo II); que comprende

1

agrupaciones amina terciaria susceptibles de alcoholación con un agente alcoholador, en proporción de 0,025 a 0,35 moles por agrupación amina de poliamino-amida; c) derivados de poliamino-amidas solubles en agua, resultantes de la condensación de polialcoholen-poliaminas con ácidos policarboxílicos, seguida por alcoholación con agentes bifuncionales de fórmula:

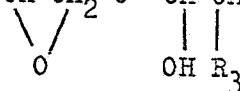
5

10



15

donde x designa un número entero comprendido entre 0 y 7, A designa una agrupación  $-\text{CH}-\text{CH}_2$  o  $-\text{CH}-\text{CH}_2$ , designando  $\text{R}_3$



20

halógeno y donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  designan una agrupación alcoholo o hidroxialcoholo inferior,  $\text{Q}^-$  designa halógeno, sulfato o metosulfato, B representa un radical alcoholeno o un radical  $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$  o  $-(\text{CH}_2)_y-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_y-$ , e y es un

25

número entero que varía entre 1 y 4; d) polímeros obtenidos por reacción de una polialcoholen-poliamina que comprende de dos agrupaciones amina primaria y al menos una agrupación amina secundaria, con un ácido dicarboxílico elegido entre el ácido diglicólico y ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados que tienen 3 a 8 átomos de carbono, estando comprendida la proporción molar entre la polialcoholen-poliamina y el ácido dicarboxílico entre 0,8:1 y 1,4:1, haciendo reaccionar la poliamida resultante de ello con epíclorhidrina, en proporción molar de epíclorhidrina respecto

30

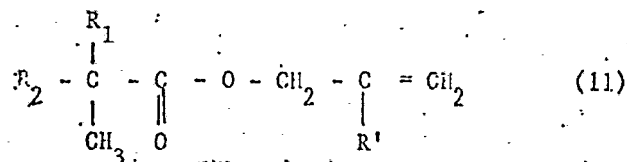
08019

1 a la agrupación amina secundaria de la poliamida comprendida entre 0,5:1 y 1,8:1.

5 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que el polímero aniónico se elige entre los polímeros que comprenden: a) al menos una unidad sulfónica del grupo constituido por las sales de ácido poliestirenosulfónico, sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos sulfónicos derivados de la lignina; b) al menos una unidad de ácido crotónico; c) al menos una unidad de ácido acrílico o metacrílico; d) al menos una unidad de etileno- $\alpha$ ,  $\beta$ -dicarboxílico; o e) al menos una unidad elegida entre las unidades ácido aliloxiacético, metaliloxiacético, aliloxi-3-propiónico, aliltioacético, alilaminoacético, vinilacético, 15 viniloxiacético, crotiloxiacético, butenoico-3, pentenoico-4, undecenoico-10, alilmalónico, maleámico, itaconámico o N-mono- o -dihidroxicohilmaleámico o -itaconámico.

20 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que los derivados de ácido crotónico se eligen entre: a) polímeros injertados de ésteres vinílicos, y ésteres de ácido acrílico o metacrílico, solos o en mezcla copolimerizados con ácido crotónico injertados en polialcohilenglicoles, cuyos grupos terminales están eventualmente eterificados o esterificados, o en óxidos de polialcohilenglicoles nitrogenados; b) polímeros injertados y reticulados resultantes de la copolimerización 25 de un monómero no iónico, ácido crotónico, polietilenglicol y un reticulador; c) terpolímeros derivados de ácido crotónico; de acetato de vinilo; de un éter alílico o metálico de fórmula:

30



5

10

15

20

25

30

08019

donde R' representa un átomo de hidrógeno o un radical -CH<sub>3</sub>;

R<sub>1</sub> representa una cadena de hidrocarburo saturado lineal o ramificada, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R<sub>2</sub> representa el radical -CH<sub>3</sub> o el radical -HC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; d) tetra- y

pentapolímeros resultantes de la copolimerización de ácido crotónico; de acetato de vinilo o propionato de vinilo; de

un éster alílico o metálico de fórmula 11; de un monómero

elegido entre un éter vinílico de fórmula CH<sub>2</sub> = CH-O-R<sub>3</sub> don

de R<sub>3</sub> designa un radical alcohilo, un éster vinílico de ca-

dena grasa, de fórmula  $R_4 - \underset{\text{O}}{\underset{||}{C}} - O - CH = CH_2$ , donde R<sub>4</sub> es un ra-

dical alcohilo lineal que tiene de 7 a 11 átomos de carbono,

o un éster alílico o metálico de fórmula  $R_5 - \underset{\text{O}}{\underset{||}{C}} - O - CH_2 - \underset{\text{R}'}{\underset{|}{C}} = CH_2$ ,

donde R' es un átomo de hidrógeno o un radical metilo, y

R<sub>5</sub> es un radical alcohilo; e) terpolímeros de acetato de vi-

nilo, ácido crotónico y éster vinílico de un ácido monocarboxílico alifático saturado ramificado en posición α, que tiene al menos 5 átomos de carbono en el radical carboxílico.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª,

caracterizado por el hecho de que el polímero con unidades

de ácido crotónico se elige entre los copolímeros obtenidos

por copolimerización de: a) ésteres- alcoholes insaturados

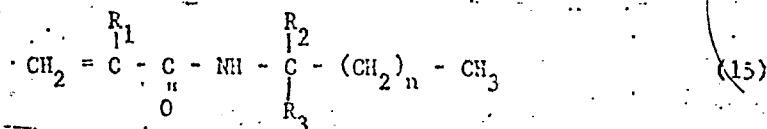
y ácidos saturados de cadena corta, o ésteres- alcoholes

saturados de cadena corta y ácidos insaturados; ácido cro-

1 tónico; ésteres de ácidos de cadena larga y alcohol insatu-  
 rado, ésteres de ácidos insaturados y un alcohol saturado  
 o insaturado que comprende 8 a 18 átomos de carbono, o de  
 un alcohol de lanolina, éteres alcoholvinílicos, alcohol-  
 5 alílico, alcoholmetalílico o alcoholcrotilico, y  $\alpha$ -olefi-  
 nas; b) polímeros de ácido crotonico y sus copolímeros con  
 un monómero no saturado monoetilénico; c) copolímeros de  
 acetato de vinilo/ácido crotonico con ésteres acrílicos o  
 metacrílicos o un éter alcoholvinílico; d) copolímeros de  
 10 acetato de vinilo/ácido crotonico y un monómero elegido en-  
 tre ésteres vinílicos, alílicos y metalílicos de larga ca-  
 dena de carbono.

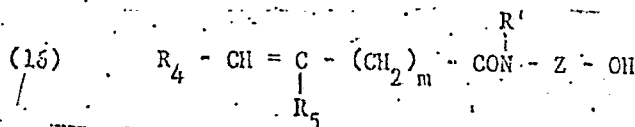
13<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 10<sup>a</sup>,  
 caracterizado por el hecho de que los polímeros de ácido  
 15 acrílico o metacrílico se eligen entre: a) polímeros injer-  
 tados de éster vinílico, de éster de ácido acrílico o meta-  
 crílico solos o en mezcla copolimerizados con ácido acríli-  
 co o metacrílico injertados en polialcoholenglicoles even-  
 tualmente eterificados o esterificados o en óxidos de po-  
 20 lialcoholenglicoles nitrogenados; b) polímeros injertados  
 y reticulados resultantes de la copolimerización de un mo-  
 nómero no iónico, ácido acrílico o metacrílico, polietilen-  
 glicol y un reticulador; c) ter-, tetra- o pentapolímeros  
 superiores: de un monómero de fórmula:

25



donde  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  representan hidrógeno o metilo y  $n$  es  
 igual a 0 o a un número entero de 1 a 10; de un monómero  
 30 soluble en agua

1



5 donde R' representa hidrógeno o metilo, Z representa alcohileno lineal o ramificado eventualmente sustituido con una o dos funciones hidroximetilo, m es igual a 0 o 1, R<sub>4</sub> designa H ó COR<sub>6</sub> donde R<sub>6</sub> es OH o -NH-R<sub>7</sub>, R<sub>7</sub> designa H ó -Z-OH, y R<sub>5</sub> designa H ó CH<sub>3</sub>, cuando m = 0, o bien R<sub>4</sub> designa H y R<sub>5</sub> COR<sub>6</sub>, teniendo R<sub>6</sub> el significado antes indicado, cuando m = 1; o de un monómero elegido entre el ácido acrílico o metacrílico, eventualmente copolimerizado con un monómero; y d) tetrapolímeros de N-terc-butilacrilamida o N-isopropilacrilamida-acrilamida o metacrilamida-ácido acrílico ó metacrílico-N-vinil-pirrolidona.

10

15

14<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que el polímero derivado de ácido acrílico o metacrílico se elige entre: a) polímeros hidrosolubles de ácido acrílico o metacrílico y copolímeros con un monómero no saturado monoetilénico, y sus mezclas; b) homopolímeros de ácido acrílico reticulados con ayuda de un agente polifuncional; c) copolímeros de ácido acrílico o metacrílico con monómeros tales como acrilamida o sus mezclas; d) copolímeros de ácido acrílico o metacrílico con alcohol vinílico y sus mezclas; e) poliacrilamidas que comprenden agrupaciones carboxilato; y f) copolímeros constituidos por 40 a 90% de vinilpirrolidona, 40 a 50% de un monómero de éster vinílico, y de 20 a 30% de ácido acrílico o metacrílico.

20

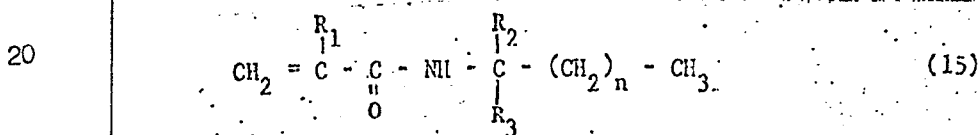
25

15<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 10<sup>a</sup>,

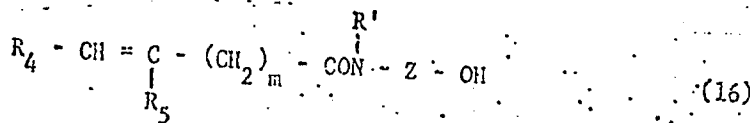
30

08019

1 caracterizado por el hecho de que el polímero de ácido etileno- $\alpha, \beta$ -carboxílico se elige entre: a) copolímeros con  
 5 compuestos susceptibles de ser polimerizados que contienen un grupo  $\text{>C} = \text{CH}_2$ , elegidos entre ésteres vinílicos, éter vinílico de alcohol de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ , derivados fenilvinílicos, ácido acrílico; b) semiésteres de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$  de los polímeros precedentes; c) copolímeros con una olefina que  
 10 tiene 2 a 4 átomos de carbono, parcialmente esterificados con un alcohol; d) copolímeros con un éster alílico o metálico, monoesterificados con un alcohol alifático o amidificados con una amina alifática, cíclica o heterocíclica, o bien terpolímeros con un éster alílico o metálico y una acrilamida o metacrilamida cuyas funciones anhídrido están  
 15 monoesterificadas o amidificadas, eventualmente copolimerizados con  $\alpha$ -olefinas, éteres vinílicos, ésteres acrílicos o metacrílicos; y, eventualmente ácido acrílico o metacrílico o la N-vinilpirrolidona; e) ter-, tetra- o pentapolímeros: de un monómero de fórmula:



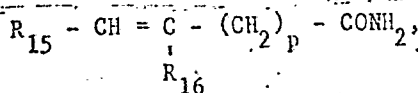
25 donde  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  representan hidrógeno o metilo y  $n$  es igual a 0 o un número entero de 1 a 10; de un monómero soluble en agua, de fórmula:



30 donde  $\text{R}'$  representa hidrógeno o metilo,  $\text{Z}$  representa alco-

1 hileno lineal o ramificado eventualmente sustituido con una  
o dos funciones hidroximetilo, m es igual a 0 o 1, R<sub>4</sub> designa  
na H o -COR<sub>6</sub>, donde R<sub>6</sub> es OH o -NH-R<sub>7</sub>, designando R<sub>7</sub> H o  
-Z-OH, y R<sub>5</sub> designa H o CH<sub>3</sub>, cuando m = 0, o R<sub>4</sub> designa H  
5 y R<sub>5</sub> COR<sub>6</sub>, teniendo R<sub>6</sub> el significado antes indicado, cuando  
m = 1; o de anhídrido maleico; f) polímeros resultantes  
de la polimerización: de un monómero de fórmula (15); de un  
monómero de fórmula

10



15

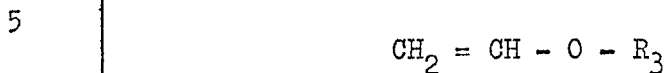
R<sub>15</sub> designa H o COOH, y R<sub>16</sub> H o CH<sub>3</sub>, cuando p = 0, o R<sub>15</sub>  
designa H y R<sub>16</sub> COOH cuando p = 1; de un monómero constituido  
do por anhídrido maleico, y eventualmente otros monómeros;  
g) polímeros coloreados a base de anhídrido maleico.

20

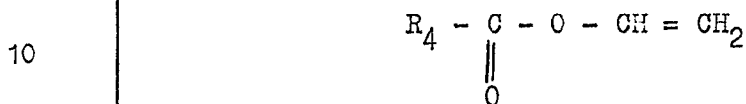
16a.- Procedimiento según la reivindicación 10a,  
caracterizado por el hecho de que el polímero aniónico se  
elige entre: a) copolímeros injertados y reticulados resul-  
tantes de la copolimerización: de al menos un monómero no  
iónico; de ácido aliloxiacético o vinilacético; o de polie-  
tilenglicol y un reticulados; b) copolímeros obtenidos por  
copolimerización: de ésteres de alcoholes insaturados y áci-  
dos carboxílicos saturados de cadena corta, o ésteres de  
alcohol saturado de cadena corta y ácido insaturado; de un  
25 ácido insaturado elegido entre ácido butenoico-3, pentenoico-  
4, undecenoico-10, alilmalónico, aliloxiacético, crotilo-  
xiacético, metaliloxiacético, aliloxi-3-propiónico, alil-  
tioacético, alilaminoacético o viniloxiacético; y ésteres  
de ácidos de cadena larga y alcohol insaturado, o ésteres  
de ácidos insaturados antes citados y un alcohol saturado

30

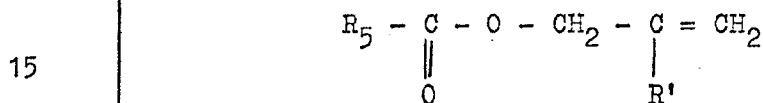
1 o insaturado lineal o ramificado c) los tetra o pentapoli-  
 meros resultantes de la copolimerización de ácido aliloxi-  
 acético, de acetato de vinilo o de propionato de vinilo y  
 de un monómero elegido entre: un éter vinílico de fórmula



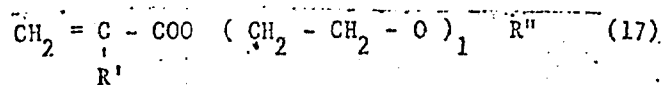
donde R<sub>3</sub> designa un radical alcoholo, un éster vinílico de  
 cadena grasa de fórmula:



donde R<sub>4</sub> es un radical alcoholo lineal que tiene de 7 a 11  
 átomos de carbono, un éster alílico o metálico de fórmula:



donde R' es un átomo de hidrógeno o un radical metilo y R<sub>5</sub>  
 es un radical alcoholo; d) copolímeros obtenidos por copo-  
 limerización: de al menos un monómero de fórmula (15); áci-  
 do N-mono- o -dihidroxi alcoholmaleámico o -itaconámico; y  
 20 N-vinilpirrolidona o acrilatos o metacrilatos de fórmula:



donde R' designa H o metilo, l es 3 o 4, y R'' es metilo o  
 etilo y eventualmente otro monómero; e) copolímeros obte-  
 25 nidos por copolimerización: de al menos un monómero de fór-  
 mula 15; de ácido maleámico o itaconámico; los monómeros de  
 fórmula (16) o (17), y eventualmente otros monómeros.

17ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
 30 dicaciones 1ª a 16ª, caracterizado por el hecho de que la

1 composición que se obtiene está destinada a ser aclarada y  
se elige entre champús, lociones para aclarar, composicio-  
nes para teñir, espumas de afeitarse, cremas o leches de trata-  
5 miento de los cabellos antes del champú, coloración, desco-  
loración, permanente.

10 18ª.- Procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicações 1ª a 17ª, caracterizado por el hecho de que  
se emplean jabones a razón de 10 a 30% en peso, emulsionan-  
tes elegidos entre alcoholes grasos oxietilenados o poliglic-  
cerinados, a razón de 0,5 a 25% en peso, sulfatos de alcoh-  
lo oxietilenados a razón de 0,5 a 15% en peso, amidas gra-  
sas en cantidades que varían entre 0 y 10% en peso, alco-  
holes grasos en cantidades que varían entre 0 y 25% en peso,  
15 y agentes alcalinizadores.

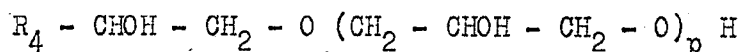
20 19ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1ª a 17ª, caracterizado por el hecho de que se  
emplean un alcohol natural o sintético que tiene 12 a 18  
átomos de carbono a razón de 0,5 a 25%, emulsionante elegi-  
dos entre alcoholes grasos oxietilenados o poliglicerina-  
dos a razón de 0,5 a 25% en peso, sulfatos de alcohol oxi-  
tilenados a razón de 0,5 a 15% en peso, amidas grasas en  
cantidades que varían entre 0 y 10% en peso.

25 20ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1ª a 17ª, caracterizado por el hecho de que se  
emplean colorantes elegidos entre los colorantes de oxida-  
ción, colorantes directos de la serie de los antraquinóni-  
cos, azoicos, derivados nitrados de benceno, indaminas, in-  
doanilinas, indofenoles, y porque el pH está comprendido en  
30 tre 9 y 11.

1                    21ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado por el hecho de que se emplean al menos un detergente a razón de 0,2 a 50% en peso, y de preferencia de 3 a 20% en peso, elegido entre  
5 los detergentes aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, y coadyuvantes cosméticos, elegidos entre perfumes, colorantes, conservadores, espesantes, estabilizadores de espuma, agentes suavizantes y resinas cosméticas, estando comprendido el pH entre 3 y 10.

10                    22ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado por el hecho de que se emplean tensioactivos no iónicos o catiónicos, en cantidades que van hasta 20%, elegidos entre los productos de condensación de un monoalcohol, de un  $\alpha$ -diol, de un alcohilfenol o de una amida con glicidol o alcoholes, alcohilfenoles, ácidos grasos polietoxilados o poliglicerinados de cadena grasa lineal, que tienen entre 8 y 18 átomos de carbono, estando comprendido el pH entre 2 y 9,5.

15                    23ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 22ª, caracterizado por el hecho de que se emplea un agente tensioactivo no iónico de fórmula:  
20



25                    donde  $R_4$  designa un radical alifático, cicloalifático o arilalifático que tiene 7 a 21 átomos de carbono, pudiendo comprender las cadenas alifáticas agrupaciones éter, tioéter o hidroximetileno, y  $p$  está comprendido entre 1 y 10.

30                    24ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22ª o 23ª, caracterizado por el hecho de que se emplean además tensioactivos aniónicos o anfóteros.

1

25ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado por el hecho de que la composición se presenta en forma de una emulsión no iónica o aniónica a base de una mezcla de aceites y/o de alcoholes grasos y de alcoholes grasos polietoxilados o a base de jabones.

5

10

26ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado por el hecho de que la composición se presenta en forma de gel que contiene espesantes presentes a razón de 0,5 a 15% en peso.

15

27ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado por el hecho de que la composición se presenta en forma de espuma de afeitar, y contiene jabones y eventualmente ácidos grasos, estabilizadores de espuma y suavizantes, en aerosol.

20

25

28ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-27ª, caracterizado por el hecho de que el polímero aniónico se elige entre polímeros que comprenden: a) al menos una unidad de ácido sulfónico del grupo constituido por las sales de ácido poliestirenosulfónico, sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácido sulfónico derivado de la lignina; b) al menos una unidad de ácido crotonico que comprende al menos otro monómero diferente del acetato de vinilo, o derivados injertados y/o reticulados según se definen en las reivindicaciones 11ª o 12ª; c) al menos una unidad de ácidos insaturados según se define en la reivindicación 16ª; d) al menos una unidad de ácido acrílico o metacrílico según se define en la reivindicación 13ª o 14ª; e) al menos una unidad etileno- $\alpha, \beta$ -dicarboxílica según se define en la reivindicación 15ª y un polímero ca-

30

1 tiónico.

29ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-27ª, caracterizado por el hecho de que se emplea como polímero aniónico un bpolímero de acetato de  
5 vinil/ácido crotónico, y un polímero catiónico elegido entre los derivados de éteres de celulosa, polímeros cíclicos, homo- o copolímeros de ácido acrílico o metacrílico, derivados de N-vinilpirrolidona, polialcohlenaminas, polímeros que contienen en sus cadenas unidades de vinilpiridina o vinilpiridinio, resinas de urea-formaldehído, condensados de poliamina y epiclorhidrina, homo- o copolímeros de  
10 vinilbencilamonio, poliureilenos cuaternarios, polímeros colorantes, definidos en la reivindicación 8ª.

30ª.- Procedimiento según la reivindicación 28ª, caracterizado por el hecho de que el polímero catiónico es  
15 cualquiera de los polímeros definidos en la reivindicación 8ª.

31ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 28ª, caracterizado por el hecho de que  
20 se emplea como polímero catiónico una poliamino-amida eventualmente reticulada, o una polialcohlenamina, y como polímero aniónico un derivado con una unidad de ácido etileno- $\alpha, \beta$ -dicarboxílico, un polímero derivado de ácido acrílico o metacrílico, un polímero derivado de ácido crotónico  
25 que comprende al menos un monómero diferente del acetato de vinilo o injertado y/o reticulado.

32ª.- Procedimiento según la reivindicación 31ª, caracterizado por el hecho de que se emplea un agente tensioactivo no iónico o débilmente aniónico, o una mezcla de  
30 ellos.

1                   33ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 27ª, caracterizado por el hecho de que se emplea como polímero catiónico un polímero cíclico o un polímero de amonio cuaternario, según se han definido en la reivindicación 8ª.

5                   34ª.- Procedimiento según la reivindicación 33ª, caracterizado por el hecho de que se emplea al menos un agente tensioactivo aniónico.

10                  35ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, caracterizado por el hecho de que se emplea además al menos un tensioactivo no iónico.

                  36ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 35ª, caracterizado por el hecho de que se emplean además polímeros anfóteros y no iónicos.

15                  37ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28ª a 36ª, caracterizado por el hecho de que la composición se presenta en forma de solución en un disolvente elegido entre el agua, monoalcoholes, polialcoholes, éteres de glicol, ésteres de glicol o de ácido graso y cloruro de metileno y coadyuvantes aceptables en cosmética.

20                  38ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28ª a 37ª, caracterizado por el hecho de que se emplean derivados metilolados.

25                  39ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 38ª, caracterizado por el hecho de que la composición se presenta en forma de liofilizado.

30                  40ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 39ª, caracterizado por el hecho de que el polímero catiónico se emplea en cantidad comprendida en-

1      tre 0,01 y 10%, y de preferencia de 0,05 a 5%, en peso,  
en relación al peso total de la composición.

5      41ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 39ª, caracterizado por el hecho de que el polímero aniónico se emplea en cantidad comprendida entre 0,01 y 10%, y de preferencia comprendida entre 0,02 y 5%, en peso, en relación al peso total de la composición.

10     42ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 41ª, caracterizado por el hecho de que el disolvente o el tensioactivo se emplea a razón de 0,1 a 70%, y de preferencia a razón de 0,5 a 50%, en peso, en relación al peso total de la composición.

15     43ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-42ª, caracterizado por el hecho de que se emplea un complejo o polisal resultante de la asociación de un polímero aniónico con un polímero catiónico, en medio disolvente.

20     44ª.- Procedimiento según la reivindicación 43ª, caracterizado por el hecho de que el polímero catiónico se elige entre los polímeros de amonio cuaternario o polímeros cíclicos, según se definen en la reivindicación 8ª.

25     45ª.- Procedimiento según la reivindicación 43ª o 44ª, caracterizado por el hecho de que el polímero aniónico se elige entre las sales de ácido poliestirenosulfónico, derivados de ácido crotónico y sales de sodio de carboximetilcelulosa.

30     46ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 43ª a 45ª, caracterizado por el hecho de que el complejo se forma a partir de polímeros aniónicos y catiónicos presentes en proporciones estequiométricas.

1 47ª.- Procedimiento para tratar materias quera-  
tínicas textiles o no humanas, caracterizado por el hecho  
de que se aplica a dichas materias una composición según  
se define en cualquiera de las reivindicaciones 28ª a 46ª.

5 48ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado por el hecho de que se aplica una composición  
según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones  
1ª a 46ª, a un primer pH ajustado de manera que no precipi-  
te la asociación del polímero aniónico y catiónico, y que  
10 en un segundo tiempo, y sin aclarado intermedio, se modifi-  
ca el pH al nivel de los cabellos, con vistas a provocar  
la precipitación de la asociación polímero aniónico-políme-  
ro catiónico sobre la materia queratínica.

15 49ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado por el hecho de que se aplica en un primer  
tiempo una composición que contiene en solución el polímero  
catiónico, y en un segundo tiempo se aplica una segunda  
composición que contiene el polímero aniónico.

20 50ª.- Procedimiento según la reivindicación 49ª,  
caracterizado por el hecho de que al menos una de las com-  
posiciones contiene un agente tensioactivo.

25 51ª.- Procedimiento según la reivindicación 49ª  
o 50ª, caracterizado por el hecho de que la primera compo-  
sición está a un pH que no provoca la precipitación del po-  
límero catiónico, y que la segunda composición está a un  
pH ajustado de manera que se provoque, tras la aplicación,  
la precipitación del conjunto de los polímeros sobre las  
materias queratínicas.

30 52ª.- Procedimiento para tratar fibras queratíni-  
cas textiles o no humanas, caracterizado por el hecho de

1 que se aplica en un primer tiempo una primera composición  
que contiene un polímero catiónico y un reductor, y porque  
en un segundo tiempo se aplica una composición neutraliza-  
5 dora, que contiene un polímero aniónico, con objeto de des-  
rizar u ondular los cabellos.

53ª.- Procedimiento para tratar materias queratí-  
nicas textiles o no humanas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-  
de y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de DOSCIENTAS SEIS hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15.ENE.1979

P.A.

15   
Alberto de Lizasoain  
Por Poder

20

25

30

08019

VAL