



(19) RU (11) 2 238 714 (13) С1
(51) МПК⁷ А 61 К 7/13

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2003117010/15, 06.11.2001
(24) Дата начала действия патента: 06.11.2001
(30) Приоритет: 08.11.2000 FR 00/14319
(45) Дата публикации: 27.10.2004
(56) Ссылки: RU 2160086 C2, 10.12.2000. RU 2167645 C2, 10.01.2001. US 5876463 A, 02.03.1999. US 5807957 A, 15.09.1998.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 09.06.2003
(86) Заявка РСТ:
FR 01/03428 (06.11.2001)
(87) Публикация РСТ:
WO 02/38116 (16.05.2002)
(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Изобретатель: КОТТАР Франсуа (FR),
ДЕ ЛЯ МЕТРИ Ролан (FR)
(73) Патентообладатель:
Л'ОРЕАЛЬ (FR)
(74) Патентный поверенный:
Назина Елена Евгеньевна

(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОКРАСКИ КЕРАТИНОВЫХ ВОЛОКОН, ВКЛЮЧАЮЩАЯ
КАТИОННЫЙ АССОЦИАТИВНЫЙ ПОЛИУРЕТАН

(57) Реферат:
Изобретение относится к косметике, точнее к композиции для окислительной окраски кератиновых волокон, в частности волос. Композиции содержат в подходящей для окраске среде фиксирующийся при окислении краситель и катионный ассоциативный полиуретан. Изобретение также относится к способу окраски волос и к

набору для окраски. Изобретение позволяет получить композиции, которые не растекаются, с низкой избирательностью и хорошей стойкостью по отношению к химическим агентам и природным факторам, придавая при этом волосам хорошие косметические свойства. 5 с. и 42 з.п. ф-лы, 1 табл.

R
U
2
2
3
8
7
1
4
C
1

? 2 3 8 7 1 4 C 1



(19) RU (11) 2 238 714 (13) C1
(51) Int. Cl. ⁷ A 61 K 7/13

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2003117010/15, 06.11.2001

(24) Effective date for property rights: 06.11.2001

(30) Priority: 08.11.2000 FR 00/14319

(45) Date of publication: 27.10.2004

(85) Commencement of national phase: 09.06.2003

(86) PCT application:
FR 01/03428 (06.11.2001)

(87) PCT publication:
WO 02/38116 (16.05.2002)

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partner", pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor: KOTTAR Fransua (FR),
DE LJa METTRI Rolan (FR)

(73) Proprietor:
L'OREAL' (FR)

(74) Representative:
Nazina Elena Evgen'evna

(54) COMPOSITION FOR OXIDATIVE DYEING OF KERATIN FIBERS COMPRISING CATIONIC ASSOCIATION POLYURETHANE

(57) Abstract:

FIELD: cosmetics.

SUBSTANCE: compositions for oxidative dyeing of keratin fibers, in particular hair, contain, in a dyeing suitable medium, oxidation-assisted fixing of dye and cationic association polyurethane. Invention also relates to hair dyeing process and to

dyeing kit.

EFFECT: enabled preparation of compositions, which do not spread and are characterized by low selectivity and good resistance to chemicals and natural events so imparting good cosmetic properties to hair.

47 cl

R
U
2
2
3
8
7
1
4
C
1

? 2 3 8 7 1 4 C 1

Настоящее изобретение относится к композиции для окислительной окраски кератиновых волокон, в частности кератиновых волокон человека, и в особенности волос, включающей по меньшей мере один фиксирующийся при окислении краситель и по меньшей мере один катионный ассоциативный полиуретан.

Известно окрашивание кератиновых волокон, в частности человеческих волос, с помощью красящих композиций, содержащих предшественники фиксирующихся при окислении красителей, обычно называемые "окисляющимися основаниями", такие как, в частности, о- или п-фенилендиамины, о- или п-аминофенолы и гетероциклические основания.

Предшественники фиксирующихся при окислении красителей представляют собой первоначально слегка окрашенные или бесцветные соединения, которые проявляют свою красящую способность в случае волоса в присутствии окисляющих компонентов, приводя к образованию окрашенных соединений. Образование этих окрашенных соединений происходит в результате либо окислительной конденсации "окисляющихся оснований" самих с собой, либо окислительной конденсации "окисляющихся оснований" с соединениями - модификаторами окраски или "краскообразующими компонентами", которые обычно присутствуют в красящих композициях, используемых для окислительной окраски, в частности представляют собой м-фенилендиамины, м-аминофенолы, м-дифенолы и некоторые гетероциклические соединения.

Разнообразие используемых молекул, представляющих собой, с одной стороны, "окисляющиеся основания" и, с другой стороны, "краскообразующие компоненты", позволяет получать очень богатую палитру цветов.

Для локализации средства для окислительной окраски при нанесении на волосы, чтобы оно не стекало на лицо или не попадало вне зон, которые предполагается окрасить, до сих пор использовали традиционные загустители, такие как сгущая поликариловая кислота, гидроксистилцеплюзозы, некоторые полиуретаны, воски или смеси неионных поверхностно-активных веществ с HLB (гидрофильно-липофильный баланс), которые, будучи выбранными надлежащим образом, создают гелеобразующий эффект, когда их разбавляют водой и/или поверхностно-активными веществами.

Однако заявитель установил, что вышеуказанные загущающие системы не позволяют получать интенсивные и хроматические оттенки с низкой избирательностью и хорошей стойкостью при полном обеспечении хорошего косметического состояния обработанных волос. Кроме того, заявитель также установил, что готовые к употреблению красящие композиции, включающие фиксирующийся при окислении краситель или фиксирующиеся при окислении красители и загущающие системы согласно уровню техники, не позволяют достигать ни достаточно точного нанесения без потеков, ни снижений вязкости во времени.

Итак, в результате значительных изысканий, проводимых по этой проблеме, заявитель в настоящее время неожиданно обнаружил, что можно получать готовые к употреблению композиции для окислительной окраски, которые не растекаются и, следовательно, остаются хорошо локализованными в месте нанесения и которые позволяют также получать интенсивные и хроматические (световые) оттенки с низкой избирательностью и хорошей стойкостью по отношению к химическим агентам (шампунь, перманенты...) или природным факторам (свет, потение...), придавая при этом волосам хорошие косметические свойства, если либо (i) в композицию, включающую фиксирующийся при окислении краситель или фиксирующиеся при окислении красители и в случае необходимости краскообразующий компонент или краскообразующие компоненты (или композицию А), либо (ii) в окисляющую композицию (или композицию В), либо (iii) в обе композиции одновременно, вводят эффективное количество катионного ассоциативного полиуретана.

Эти открытия составляют основу настоящего изобретения.

Таким образом, объектом настоящего изобретения является композиция для окислительной окраски кератиновых волокон, в частности кератиновых волокон человека, и в особенности волос, включающая в подходящей для окраски среде по меньшей мере один фиксирующийся при окислении краситель, отличающаяся тем, что она содержит, кроме того, по меньшей мере один катионный ассоциативный полиуретан.

Другим объектом изобретения является готовая к употреблению композиция для окраски кератиновых волокон, включающая по меньшей мере один фиксирующийся при окислении краситель, по меньшей мере один катионный ассоциативный полиуретан и окисляющий компонент.

Под выражением "готовая к употреблению композиция" в рамках изобретения понимают композицию, предназначенную для непосредственного нанесения на кератиновые волокна, то есть она может храниться в готовом виде перед использованием или ее можно получать путем смешения перед самым употреблением двух или нескольких композиций.

Изобретение относится также к способу окраски кератиновых волокон, в частности кератиновых волокон человека, и в особенности волос, состоящему в нанесении на волокна по меньшей мере одной композиции А, включающей в подходящей для окраски среде по меньшей мере один фиксирующийся при окислении краситель, причем цвет проявляют при щелочном, нейтральном или кислом значении pH с помощью композиции В, включающей по меньшей мере один окисляющий компонент, которую смешивают непосредственно в момент употребления с композицией А или которую наносят после нее без промежуточного ополаскивания, причем катионный ассоциативный полиуретан находится в композиции А, или в композиции В, или в каждой из композиций А и В.

Объектом изобретения являются также устройства для окраски или "наборы" с

RU 2238714 C1

? 238714 C1

несколькими отделениями для окислительной окраски кератиновых волокон человека и в особенности волос.

Устройство с двумя отделениями согласно изобретению включает одно отделение, содержащее композицию А1, включающую в подходящей для окраски среде по меньшей мере один фиксирующийся при окислении краситель, и другое отделение, содержащее композицию В1, включающую в подходящей для окраски среде окисляющий компонент, причем катионный ассоциативный полиуретан находится в композиции А1, или в композиции В1, или в каждой из композиций А1 и В1.

Другое устройство с тремя отделениями согласно изобретению включает первое отделение, содержащее композицию А2, включающую в подходящей для окраски среде по меньшей мере один фиксирующийся при окислении краситель; второе отделение, содержащее композицию В2, включающую в подходящей для окраски среде по меньшей мере один окисляющий компонент; и третье отделение, содержащее композицию С, включающую в подходящей для окраски среде по меньшей мере один катионный ассоциативный полиуретан, причем композиция А2 и/или композиция В2 также могут включать катионный ассоциативный полиуретан.

Другие характеристики, аспекты, объекты и преимущества изобретения еще более ясно представлены в нижеследующих описании и примерах.

Ассоциативными полимерами являются полимеры, молекулы которых способны, в среде композиции, ассоциироваться между собой или с молекулами других соединений.

Особым случаем ассоциативных полимеров являются амфи菲尔ные полимеры, то есть полимеры, включающие один или несколько гидрофильных участков, которые придают им растворимость в воде, и одну или несколько гидрофобных зон (включающих по меньшей мере одну жирную цепь), за счет которых полимеры взаимодействуют и соединяются между собой или с другими молекулами.

Катионные ассоциативные полиуретаны

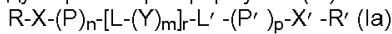
Катионные ассоциативные полиуретаны согласно настоящему изобретению предпочтительно выбирают среди водорастворимых или вододиспергируемых катионных ассоциативных амфи菲尔ных полиуретанов.

Термин "водорастворимый" или "растворимый в воде" в отношении ассоциативных полиуретанов согласно настоящему изобретению означает, что эти полимеры обладают растворимостью в воде при комнатной температуре, по меньшей мере равной 1 мас.%, то есть что вплоть до этой концентрации невооруженным глазом невозможно обнаружить никакого осадка и раствор является совершенно прозрачным и гомогенным.

Под "вододиспергируемыми" или "диспергируемыми в воде" полиуретанами понимают полимеры, которые при супензировании в воде спонтанно образуют глобулы со средним размером, измеряемым путем светорассеяния в аппарате типа Coulter, составляющим от 5 до 600 нм, в частности 5-500 нм.

Семейство катионных ассоциативных

полиуретанов согласно изобретению описано заявителем в заявке на патент Франции №0009609; оно может быть представлено следующей общей формулой (Ia):



в которой:

- R и R', одинаковые или разные, означают гидрофобную группу или атом водорода;

- X и X', одинаковые или разные, означают группу, которая включает аминогруппу, несущую или нет гидрофобную группу или группу L";

- L, L' и L", одинаковые или разные, означают группу происходящую от дизоцианата;

- P и P', одинаковые или разные, означают группу, которая включает аминогруппу, несущую или нет гидрофобную группу;

- Y означает гидрофильную группу;

- r означает целое число от 1 до 100, предпочтительно от 1 до 50 и в особенности от 1 до 25;

- n, m и p, каждый, независимо от других, означает от 0 до 1000;

причем молекула содержит по меньшей мере одну протонированную или кватернизованную аминогруппу и по меньшей мере одну гидрофобную группу.

Согласно предпочтительному варианту получения полиуретанов согласно настоящему изобретению единственными гидрофобными группами являются группы R и R' на концах цепи.

Одним предпочтительным семейством катионных ассоциативных полиуретанов является семейство, соответствующее вышеприведенной формуле (Ia), в которой:

- R и R' оба независимо означают гидрофобную группу;

- X, X', каждый, означает группу L";

- n и p означают от 1 до 1000; и

- L, L', L", P, P', Y и m имеют вышеуказанное значение.

Другим предпочтительным семейством катионных ассоциативных полиуретанов является семейство, соответствующее вышеприведенной формуле (Ia), в которой:

- R и R' оба независимо означают гидрофобную группу;

- X, X', каждый, означает группу L";

- n и p означают 0; и

- L, L', L", Y и m имеют вышеуказанное значение.

Тот факт, что n и p представляют собой 0, означает, что эти полимеры не содержат звеньев, происходящих от мономера с аминогруппой, включаемого в полимер во время реакции поликонденсации.

Протонированные аминогруппы этих полиуретанов получают за счет гидролиза иоцианатных групп в избытке на конце цепи, после чего следует алкилирование образовавшихся первичных аминогрупп с помощью алкилирующих агентов с гидрофобной группой, то есть соединений типа RQ или R'Q, где R и R' имеют вышеуказанное значение и Q означает удаляемую группу, такую как галогенидная группа, сульфатная группа, и т.д.

Еще одним предпочтительным семейством катионных ассоциативных полиуретанов является семейство, соответствующее вышеприведенной формуле (Ia), в которой:

- R и R' оба независимо означают

гидрофобную группу;

- X, X' оба независимо означают группу, включающую четвертичную аминогруппу;
- n и p означают 0; и
- L, L', Y и m имеют вышеуказанное значение.

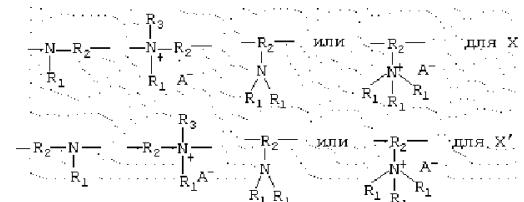
Среднечисловая молекулярная масса катионных ассоциативных полиуретанов составляет предпочтительно 400-500000, в особенности 1000-400000 и в идеальном случае 1000-300000.

Под гидрофобной группой понимают радикал или полимер с линейной или разветвленной, насыщенной или ненасыщенной углеводородной цепью, которая может содержать один или несколько гетероатомов, таких как атомы фосфора, кислорода, азота, серы, или радикал с перфторированной или силиконовой цепью. Когда гидрофобная группа означает углеводородный радикал, она включает по меньшей мере 10 атомов углерода, предпочтительно 10-30 атомов углерода, в особенности 12-30 атомов углерода и более предпочтительно 18-30 атомов углерода.

Углеводородная группа предпочтительно происходит от монофункционального соединения.

В качестве примера гидрофобная группа может происходить от жирного спирта, такого как стеариловый спирт, додециловый спирт, дэциловый спирт. Она может также означать углеводородный полимер, такой, как, например, полибутадиен.

Когда X и/или X' означают группу, включающую третичную или четвертичную аминогруппу, X и/или X' могут отвечать одной из следующих формул:



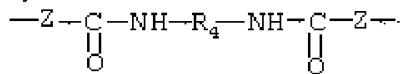
в которых

- R₂ означает линейный или разветвленный, включающий или нет насыщенный или ненасыщенный цикл, алкиленовый радикал с 1-20 атомами углерода или ариленовый радикал, причем один или несколько атомов углерода могут быть заменены гетероатомом, выбираемым среди атомов азота, серы, кислорода, фосфора;

- R₁ и R₃, одинаковые или разные, означают линейный или разветвленный алкильный или алкенильный радикал с 1-30 атомами углерода, арильный радикал, причем по меньшей мере один из атомов углерода может быть заменен гетероатомом, выбираемым среди атомов азота, серы, кислорода, фосфора;

- A⁻ означает физиологически приемлемый противоион.

Группы L, L' и L'' означают группу формулы:

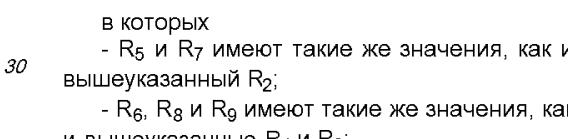
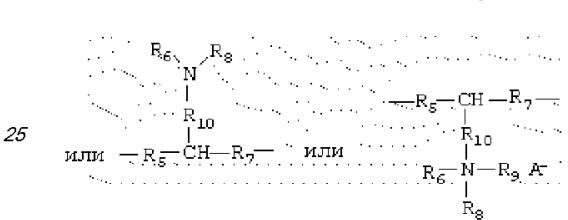
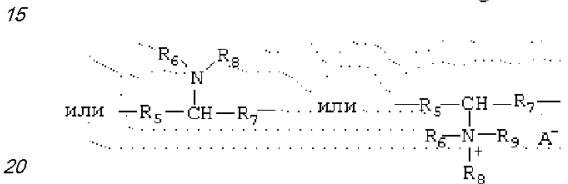
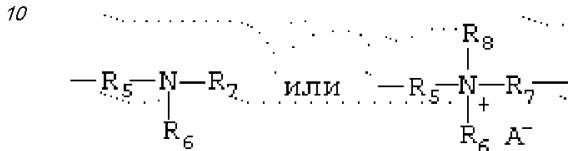


в которой

- Z означает -O-, -S- или -NH-; и
- R₄ означает линейный или

разветвленный, включающий или нет насыщенный или ненасыщенный цикл, алкиленовый радикал с 1-20 атомами углерода, ариленовый радикал, причем один или несколько атомов углерода могут быть заменены гетероатомом, выбираемым среди атомов азота, серы, кислорода, фосфора.

Группы Р и Р', включающие аминогруппу, могут отвечать по меньшей мере одной из следующих формул:



в которых

- R₅ и R₇ имеют такие же значения, как и вышеуказанный R₂;

- R₆, R₈ и R₉ имеют такие же значения, как и вышеуказанные R₁ и R₃;

- R₁₀ означает линейную или разветвленную, возможно ненасыщенную алкиленовую группу, которая может содержать один или несколько гетероатомов, выбираемых среди атомов азота, кислорода, серы и фосфора; и

- A⁻ означает физиологически приемлемый противоион.

В том, что касается значения Y, под гидрофильной группой понимают полимерную или нет водорастворимую группу.

В качестве примера, когда речь не идет о полимерах, можно назвать этиленгликоль, диэтленгликоль и пропиленгликоль.

Когда согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения гидрофильная группа представляет собой гидрофильный полимер, в качестве примера можно назвать простые полиэфиры, сульфированные сложные полиэфиры, сульфированные полiamиды или смесь этих полимеров. Гидрофильным соединением предпочтительно является простой полиэфир, в частности полиэтиленоксид или полипропиленоксид.

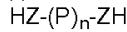
Катионные ассоциативные полиуретаны формулы (Ia) согласно изобретению получают из дизоцианатов и различных соединений, содержащих функциональные группы с подвижным атомом водорода. Функциональными группами с подвижным атомом водорода могут быть спиртовые группы, первичные или вторичные аминогруппы или тиольные группы, приводящие в результате реакции с дизоцианатными группами соответственно к образованию полиуретанов, полимочевин и политиомочевин. Термин "полиуретаны"

согласно настоящему изобретению охватывает эти три типа полимеров, а именно собственно так называемые полиуретаны, полимочевины и политиомочевины, а также их сополимеры.

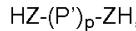
Первым типом соединений, используемых для получения полиуретана формулы (Ia), является соединение, включающее по меньшей мере одно звено с аминогруппой. Это соединение может быть многофункциональным, но предпочтительно это соединение является бифункциональным, то есть согласно предпочтительному варианту осуществления это соединение включает два подвижных атома водорода, находящихся, например, у гидроксильной группы, первичной аминогруппы, вторичной аминогруппы или тиольной группы. Можно также использовать смесь многофункциональных соединений и бифункциональных соединений, в которой процентное содержание многофункциональных соединений является незначительным.

Как указано выше, это соединение может включать больше одного звена с аминогруппой. Тогда оно представляет собой полимер с повторяющимся звеном с аминогруппой.

Этот тип соединений может быть представлен одной из следующих формул:



или



в которых Z, P, P', n и p имеют вышеуказанные значения.

В качестве примера соединения с аминогруппой можно назвать N-метилдиэтаноламин, N-трет-бутилдиэтаноламин, N-сульфоэтилдиэтаноламин.

Вторым соединением, используемым для получения полиуретана формулы (Ia), является диизоцианат, соответствующий формуле:



в которой R₄ имеет вышеуказанное значение.

В качестве примера можно назвать метилендиенилдиизоцианат, метиленциклогександиизоцианат, изофорондиизоцианат, толуолдиизоцианат, нафталиндиизоцианат, бутандиизоцианат, гександиизоцианат.

Третьим соединением, используемым для получения полиуретана формулы (Ia), является гидрофобное соединение, предназначенное для образования концевых гидрофобных групп полимера формулы (Ia).

Это соединение образовано из гидрофобной группы и группы с подвижным атомом водорода, такой как, например, гидроксильная группа, первичная или вторичная аминогруппа или тиольная группа. В качестве примера это соединение может представлять собой жирный спирт, такой как, в частности, стеариловый спирт, додециловый спирт, дециловый спирт. Когда это соединение включает полимерную цепь, оно может представлять собой, например, гидрированный-гидроксилированный полибутадиен.

Гидрофобную группу полиуретана формулы (Ia) можно также получать за счет реакции кватернизации третичной аминогруппы соединения, включающего по

меньшей мере одну третичную аминогруппу. Таким образом, гидрофобную группу вводят с помощью кватернирующего агента. Этим кватернирующим агентом является соединение типа RQ или R'Q, в котором R и R' имеют вышеуказанные значения и Q означает удаляемую группу, такую как галогенидная группа, сульфатная группа и т.д.

Катионный ассоциативный полиуретан, кроме того, может включать гидрофильное звено. Это звено вводят с помощью четвертого типа соединения, используемого для получения полимера. Это соединение может быть многофункциональным. Предпочтительно оно является бифункциональным. Можно также использовать смесь, где процентное содержание многофункционального соединения является незначительным.

Функциональными группами с подвижным атомом водорода являются спиртовая группа, первичная или вторичная аминогруппа или тиольная группа. Это соединение может представлять собой полимер, содержащий на концах цепей одну из этих функциональных групп с подвижным атомом водорода.

В качестве примера, когда речь не идет о полимерах, можно назвать этиленгликоль, диэтilenгликоль и пропиленгликоль.

Когда функциональная группа является гидрофильным полимером, в качестве примера можно назвать простые полиэфиры, сульфированные сложные полиэфиры, сульфированные полиамиды или смеси этих полимеров. Гидрофильным соединением предпочтительно является простой полиэфир, в частности, полиэтиленоксид или полипропиленоксид.

Гидрофильная группа, обозначаемая как Y в формуле (Ia), является необязательной. В самом деле, звеньев с четвертичной или протонированной аминогруппой может быть достаточно для придания растворимости или диспергируемости в воде, необходимой для этого типа полимера в водном растворе.

Хотя наличие гидрофильной группы Y является необязательным, однако предпочтительны катионные ассоциативные полимеры, включающие такую группу.

Вышеуказанные катионные ассоциативные полиуретаны являются водорастворимыми или диспергируемыми в воде.

В красящей композиции согласно изобретению катионный ассоциативный полимер или катионные ассоциативные полимеры используют предпочтительно в количестве, которое может составлять от примерно 0,01 до 10 мас.%, по отношению к общей массе композиции. Более предпочтительно это количество составляет от примерно 0,1 до 5 мас.%.

Фиксирующиеся при окислении красители, используемые согласно изобретению, выбирают среди окисляющихся оснований и/или краскообразующих компонентов.

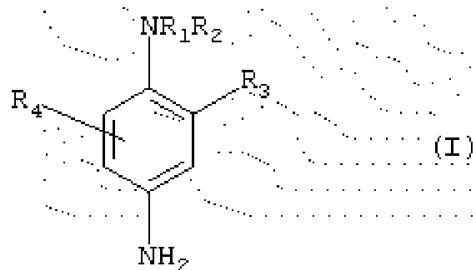
Композиции согласно изобретению предпочтительно включают по меньшей мере одно окисляющееся основание.

Используемые в рамках настоящего изобретения окисляющиеся основания выбирают среди классически известных для окислительной окраски оснований, из которых можно назвать, в частности, нижеследующие о- и п-фенилендиамины, двойные основания,

о- и п-аминофенолы, гетероциклические основания, а также их аддитивные соли с кислотой.

В частности, можно назвать:

- (I) п-фенилендиамины следующей формулы (I), и их аддитивные соли с кислотой:



в которой

- R₁ означает атом водорода, (C₁-C₄)-алкил, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкил, полигидрокси-(C₂-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкокси-(C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкил, замещенный азотсодержащей группой, фенил или 4'-аминофенил;

- R₂ означает атом водорода, (C₁-C₄)-алкил, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкил или полигидрокси-(C₂-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкокси-(C₁-C₄)-алкил или (C₁-C₄)-алкил, замещенный азотсодержащей группой;

- R₁ и R₂ вместе с атомом азота, заместителями которого они являются, также могут образовывать 5- или 6-членный азотсодержащий гетероцикл, возможно замещенный одной или несколькими алкильными, гидроксильными или уреидогруппами;

- R₃ означает атом водорода, атом галогена, такой как атом хлора, (C₁-C₄)-алкил, сульфогруппу, карбоксил, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкил или гидрокси-(C₁-C₄)-алкоксил, ацетиламино-(C₁-C₄)-алкоксил, мезиламино-(C₁-C₄)-алкоксил или карбамоиламино-(C₁-C₄)-алкоксил;

- R₄ означает атом водорода, атом галогена или (C₁-C₄)-алкил.

Из азотсодержащих групп вышеприведенной формулы (I) можно назвать, в частности, амино-, мено-(C₁-C₄)-алкиламино-, ди[(C₁-C₄)-алкил]амино-, три[(C₁-C₄)-алкил]амино-, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкиламино-, имидазолиниевую и аммониевую группы.

Из п-фенилендиаминов вышеприведенной формулы (I) в особенности можно назвать п-фенилендиамин, п-толуилendiамин, 2-хлор-п-фенилендиамин, 2,3-диметил-п-фенилендиамин, 2,6-диметил-п-фенилендиамин, 2,6-диэтил-п-фенилендиамин, 2,5-диметил-п-фенилендиамин, N,N-диметил-п-фенилендиамин, N,N-диэтил-п-фенилендиамин, N,N-дипропил-п-фенилендиамин, 4-амино-N,N-диэтил-3-метиланилин, N,N-бис(β-гидроксиэтил)-п-фенилендиамин, 4-N,N-бис(β-гидроксиэтил)амино-2-метиланилин,

4-N,N-бис(β-гидроксиэтил)амино-2-хлоранилин, 2-β-гидроксиэтил-п-фенилендиамин, 2-фтор-п-фенилендиамин, 2-изопропил-п-фенилендиамин, N-(β-гидроксипропил)-п-фенилендиамин, 2-гидроксиметил-п-фенилендиамин, N,N-диметил-3-метил-п-фенилендиамин, N,N-(этил, β-гидроксиэтил)-п-фенилендиамин,

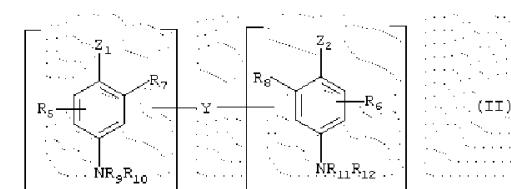
N-(β,γ-дигидроксипропил)-п-фенилендиамин, N-(4'-аминофенил)-п-фенилендиамин, N-фенил-п-фенилендиамин, 2-β-гидроксиэтилокси-п-фенилендиамин, 2-β-ацетиламиноэтокси-п-фенилендиамин, N-(β-метоксиэтил)-п-фенилендиамин, 2-метил-1-N-β-

-гидроксиэтил-п-фенилендиамин, и их аддитивные соли с кислотой.

Из п-фенилендиаминов вышеприведенной формулы (I) в особенности предпочтительны п-фенилендиамин, п-толуилendiамин, 2-изопропил-п-фенилендиамин, 2-β-гидроксиэтил-п-фенилендиамин, 2-β-гидроксиэтилокси-п-фенилендиамин, 2,6-диметил-п-фенилендиамин, 2,6-диэтил-п-фенилендиамин, 2,3-диметил-п-фенилендиамин, N,N-бис(β-гидроксиэтил)-п-фенилендиамин, 2-хлор-п-фенилендиамин, и их аддитивные соли с кислотой.

(II) Под двойными основаниями согласно изобретению понимают соединения, включающие по меньшей мере два ароматических ядра, которые в качестве заместителей содержат амино- и/или гидроксильные группы.

Из двойных оснований, используемых в качестве окисляющихся оснований в красящих композициях согласно изобретению, можно назвать, в частности, соединения, отвечающие следующей формуле (II), и их аддитивные соли с кислотой:



в которой

- Z₁ и Z₂, одинаковые или разные, означают гидроксил или группу -NH₂, которая может быть замещена (C₁-C₄)-алкилом или связывающим фрагментом Y;

- связывающий фрагмент Y означает линейную или разветвленную алкиленовую цепь с 1-14 атомами углерода, которая может быть прервана или заканчиваться одной или несколькими азотсодержащими группами и/или одним или несколькими гетероатомами, такими как атомы кислорода, серы или азота, и может быть замещена одним или несколькими гидроксильными или (C₁-C₆)-алкосильными радикалами;

- R₅ и R₆ означают атом водорода или галогена, (C₁-C₄)-алкил, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкил, полигидрокси-(C₂-C₄)-алкил, амино-(C₁-C₄)-алкил или связывающий

фрагмент Y;

- R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ и R₁₂, одинаковые или разные, означают атом водорода, связывающий фрагмент Y или (C₁-C₄)-алкил;

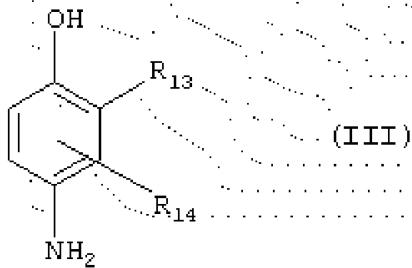
при условии, что соединения формулы (II) содержат только один связывающий фрагмент Y на молекуле.

Из азотсодержащих групп в вышеприведенной формуле (II) можно назвать, в частности, амино-, моно-(C₁-C₄)-алкиламино-, ди[(C₁-C₄)-алкил]амино-, три[(C₁-C₄)-алкил]амино-, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкиламино-, имидазолиниевую и аммониевую группы.

Из двойных оснований вышеприведенной формулы (II) в особенности можно назвать N,N'-бис(β-гидроксиэтил)-N,N'-бис(4'-аминофенил)-1,3-диаминопропанол, N,N'-бис(β-гидроксиэтил)-N,N'-бис(4'-аминофенил)этилендиамин, N,N'-бис(4-аминофенил)тетраметилендиамин, N,N'-бис(β-гидроксиэтил)-N,N'-бис(4-аминофенил)тетраметилендиамин, N,N'-бис(4-метиламинофенил)тетраметилендиамин, N,N'-бис(этил)-N,N'-бис(4'-амино-3'-метилфенил)этилендиамин, 1,8-бис(2,5-диаминофенокси)-3,5-диоксаоктан, и их аддитивные соли с кислотой.

Из этих двойных оснований формулы (II) особенно предпочтительны N,N'-бис(β-гидроксиэтил)-N,N'-бис(4'-аминофенил)-1,3-диаминопропанол, 1,8-бис(2,5-диаминофенокси)-3,5-диоксаоктан или одна из их аддитивных солей с кислотой.

- (III) п-аминофенолы, отвечающие следующей формуле (III), и их аддитивные соли с кислотой:



в которой

- R₁₃ означает атом водорода, атом галогена, такого как фтор, (C₁-C₄)-алкил, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкокси-(C₁-C₄)-алкил или амино-(C₁-C₄)-алкил или гидрокси-(C₁-C₄)-алкиламино-(C₁-C₄)-алкил;

- R₁₄ означает атом водорода или атом галогена, такого как фтор, (C₁-C₄)-алкил, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкил, полигидрокси-(C₂-C₄)-алкил, амино-(C₁-C₄)-алкил, циано-(C₁-C₄)-алкил или (C₁-C₄)-алкокси-(C₁-C₄)-алкил.

Из п-аминофенолов вышеприведенной формулы (III) в особенности можно назвать п-аминофенол, 4-амино-3-метилфенол, 4-амино-3-фторфенол, 4-амино-3-гидроксиметилфенол, 4-амино-2-метилфенол, 4-амино-2-гидроксиметилфенол, 4-амино-2-метоксиметилфенол, 4-амино-2-аминометилфенол,

4-амино-2-(β-гидроксиэтиламинометил)фенол, и их аддитивные соли с кислотой.

- (IV) о-аминофенолы, используемые в качестве окисляющихся оснований в рамках настоящего изобретения, выбирают, в частности, среди 2-аминофенола, 2-амино-1-гидрокси-5-метилбензола, 2-амино-1-гидрокси-6-метилбензола, 5-ацетамидо-2-аминофенола, и их аддитивных солей с кислотой.

- (V) из гетероциклических оснований, используемых в качестве окисляющихся оснований в красящих композициях согласно изобретению, в особенности можно назвать пиридиновые, пиримидиновые, пиразольные производные и их аддитивные соли с кислотой.

Из пиридиновых производных в особенности можно назвать соединения, описанные, например, в патентах Великобритании 1026978 и 1153196, такие как 2,5-диаминопиридин, 2-(4-метоксифенил)амино-3-аминопиридин, 2,3-диамино-6-метоксипиридин, 2-(β-метоксиэтил)амино-3-амино-6-метоксипиридин, 3,4-диаминопиридин, и их аддитивные соли с кислотой.

Из пиримидиновых производных в особенности можно назвать соединения, описанные, например, в патенте ФРГ 2359399 или патентах Японии 88-169571 и 91-10659 или Международной заявке на патент WO-96/15765, как

2,4,5,6-тетрааминопиридин, 4-гидрокси-2,5,6-триаминопиридин, 2-гидрокси-4,5,6-триаминопиридин, 2,4-дигидрокси-5,6-диаминопиридин, 2,5,6-триаминопиридин, и пиразолопиридиновые производные, такие как производные, указанные в заявке на патент Франции A-2750048, из которых можно назвать

пиразоло[1,5-а]пиридин-3,7-диамин; 2,5-диметилпиразоло[1,5-а]пиридин-3,7-диамин; пиразоло[1,5-а]пиридин-3,5-диамин; 2,7-диметилпиразоло[1,5-а]пиридин-3,5-диамин; 3-аминопиразоло[1,5-а]пиридин-7-ол; 3-аминопиразоло[1,5-а]пиридин-5-ол; 2-(3-аминопиразоло[1,5-а]пиридин-7-иламино)этанол;

2-(7-аминопиразоло[1,5-а]пиридин-3-иламино)этанол; 2-[3-аминопиразоло[1,5-а]пиридин-7-ил](2-гидроксиэтил)амино)этанол; 2-[7-аминопиразоло[1,5-а]пиридин-3-ил](2-гидроксиэтил)амино)этанол;

5,6-диметилпиразоло[1,5-а]пиридин-3,7-диамин; 2,6-диметилпиразоло[1,5-а]пиридин-3,7-диамин;

2,5,N7,N7-тетраметилпиразоло[1,5-а]пиридин-3,7-диамин;

3-амино-5-метил-7-имидацолилпропиламинопиразоло[1,5-а]пиридин; и их соли присоединения и их тautомерные формы, когда существует тautомерное равновесие, а также их аддитивные соли с кислотой.

Из пиразольных производных в особенности можно назвать соединения, описанные в патентах ФРГ 3843892, 4133957 и Международных заявках на патенты WO-94/08969, WO-94/08970, заявке на патент Франции A-2733749 и патенте ФРГ 19543988, такие как 4,5-диамино-1-метилпиразол, 3,4-диаминопиразол,

R U ? 2 3 8 7 1 4 C 1

4,5-диамино-1-(4'-хлорбензил)пиразол,
4,5-диамино-1,3-диметилпиразол,
4,5-диамино-3-метил-1-фенилпиразол,
4,5-диамино-1-метил-3-фенилпиразол,
4-амино-1,3-диметил-5-гидразинопиразол,
1-бензил-4,5-диамино-3-метилпиразол,
4,5-диамино-3-трет-бутил-1-метилпиразол,
4,5-диамино-1-трет-бутил-3-метилпиразол,
4,5-диамино-1-(β -гидроксиэтил)-3-метилпиразол,
4,5-диамино-1-(β -гидроксиэтил)пиразол,
4,5-диамино-1-этил-3-метилпиразол,
4,5-диамино-1-этил-3-(4'-метоксифенил)пиразол,
4,5-диамино-1-этил-3-гидроксиметилпиразол,
4,5-диамино-3-гидроксиметил-1-метилпиразол,
4,5-диамино-3-гидроксиметил-1-изопропилпиразол,
4,5-диамино-3-метил-1-изопропилпиразол,
4-амино-5-(2'-аминоэтил)амино-1,3-диметилпиразол, 3,4,5-триаминопиразол,
1-метил-3,4,5-триаминогиразол,
3,5-диамино-1-метил-4-метиламинопиразол,
3,5-диамино-4-(β -гидроксиэтил)амино-1-метилпиразол, и их
аддитивные соли с кислотой.

Согласно настоящему изобретению, окисляющиеся основания составляют предпочтительно примерно 0,0005-12 мас.%, по отношению к общей массе композиции, и еще более предпочтительно примерно 0,005-8 мас.%, по отношению к этой массе.

Краскообразующими компонентами, используемыми в способе окраски согласно изобретению, являются краскообразующие компоненты, обычно используемые в композициях для окислительной окраски, то есть м-аминофенолы, м-фенилендиамины, м-дифенолы, нафтолы и гетероциклические краскообразующие компоненты, такие, как, например, индолевые производные, индолиновые производные, сезамол и его производные, пиридиновые производные, пиразолотриазольные производные, пиразолоны, индазолы, бензимидазолы, бензиазолы, бензоксазолы, 1,3-бензодиоксолы, хинолины и их аддитивные соли с кислотой.

Эти краскообразующие компоненты в особенности выбирают среди 2,4-диамино-1-(β -гидроксиэтилокси)бензола, 2-метил-5-аминофенола, 5-N-(β -гидроксиэтил)амино-2-метилфенола, 3-аминофенола, 1,3-дигидроксибензола, 1,3-дигидрокси-2-метилбензола, 4-хлор-1,3-дигидроксибензола, 2-амино-4-(β -гидроксиэтиламино)-1-метоксибензола, 1,3-диамиnobензола, 1,3-бис(2,4-диаминофенокси)пропана, сезамола, 1-амино-2-метокси-4,5-метилендиоксибензола, α -нафтола, 6-гидроксииндола, 4-гидроксииндола, 4-гидрокси-N-метилиндола, 6-гидроксииндолина, 2,6-дигидрокси-4-метилпиридина, 1-H-3-метилпиразол-5-она, 1-фенил-3-метилпиразол-5-она, 2-амино-3-гидроксипиридина, 3,6-диметилпиразоло[3,2-c]-1,2,4-триазола, 2,6-диметилпиразоло-[1,5-b]-1,2,4-триазола и их аддитивных солей с кислотой.

Краскообразующие компоненты, когда они присутствуют, составляют предпочтительно примерно 0,0001-10 мас.%, по отношению к общей массе композиции и еще более предпочтительно примерно 0,005-5 мас.%.

Как правило, аддитивные соли с кислотой окисляющихся оснований и краскообразующих компонентов выбирают, в частности, среди гидрохлоридов, гидробромидов, сульфатов и тартратов, лактатов и ацетатов.

Композиция согласно изобретению, кроме вышеуказанных фиксирующихся при окислении красителей, может также содержать прямые красители для обогащения оттенков отливами. Эти прямые красители могут быть выбраны, в частности, среди нейтральных, катионных или анионных нитрокрасителей, азокрасителей или антрахиноновых красителей в массовой пропорции примерно 0,001-20 мас.% и предпочтительно 0,01-10 мас.% по отношению к общей массе композиции.

Композиция А и/или композиция В, кроме того, более предпочтительно могут содержать по меньшей мере один амфотерный или катионный субстантивный полимер, отличный от катионных ассоциативных полиуретанов согласно изобретению.

Катионные полимеры

В рамках настоящего изобретения выражение "катионный полимер" означает любой полимер, содержащий катионные группы и/или группы, ионизируемые до катионных групп.

Используемые согласно настоящему изобретению катионные полимеры могут быть выбраны среди всех катионных полимеров, уже известных как улучшающие косметические свойства волос, а именно в частности, полимеров, описанных в заявке на Европейский патент EP-A-337354 и в патентах Франции 2270846, 2383660, 2598611, 2470596 и 2519863.

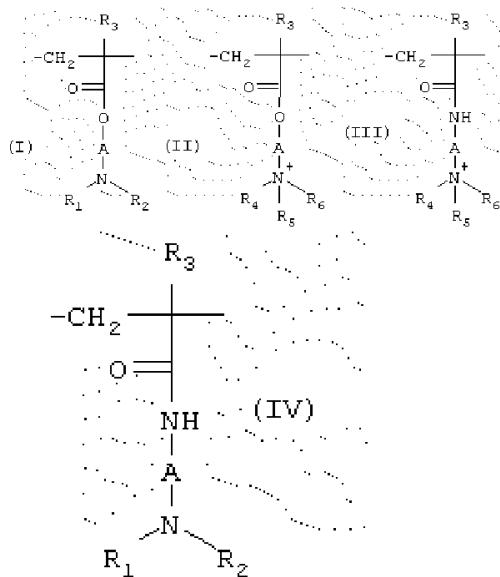
Предпочтительные катионные полимеры выбирают среди полимеров, которые содержат звенья, включающие первичные, вторичные, третичные и/или четвертичные аминогруппы, которые могут либо входить в основную полимерную цепь, либо находиться у бокового заместителя, непосредственно связанных с ней.

Используемые катионные полимеры обычно имеют среднечисловую молекулярную массу примерно от 500 до 5 \times 10⁶ и предпочтительно примерно от 10³ до 3 \times 10⁶.

Из катионных полимеров более предпочтительно можно назвать полимеры типа полиамина, полиаминоамида и четвертичного полиаммония. Они являются известными продуктами. Они, в частности, описаны в патентах Франции 2505348 или 2542997. Из вышеуказанных полимеров можно назвать:

(1) гомополимеры или сополимеры, происходящие от эфиров или амидов акриловой или метакриловой кислот и включающие по меньшей мере одно из звеньев следующих формул (I), (II), (III) или (IV):

RU 2238714 C1 ? 2 3 8 7 1 4 C 1



в которых

- R_3 , одинаковые или разные, означают атом водорода или группу CH_3 ;
- A , одинаковые или разные, означают линейный или разветвленный алкил с 1-6 атомами углерода, предпочтительно с 2 или 3 атомами углерода, или гидроксиалкил с 1-4 атомами углерода;
- R_4 , R_5 , R_6 , одинаковые или разные, означают алкил с 1-18 атомами углерода или бензил и предпочтительно алкил с 1-6 атомами углерода;
- R_1 и R_2 , одинаковые или разные, означают атом водорода или алкил с 1-6 атомами углерода и предпочтительно метил или этил;
- X означает анион, происходящий от неорганической или органической кислоты, такой как метосульфат-анион или галогенид-анион, такой как хлорид- или бромид-анион.

Полимеры семейства (1) могут содержать, кроме того, одно или несколько звеньев, происходящих от сомономеров, которые могут быть выбраны из семейства акриламидов; метакриламидов; диацетонакриламидов; акриламидов и метакриламидов, замещенных по атому азота низшими алкильными группами с 1-4 атомами углерода; акриловых или метакриловых кислот или их эфиров; виниллактамов, таких как винилпирролидон или винилкапролактам; сложных виниловых эфиров.

Так, из этих полимеров семейства (1) можно назвать:

- сополимеры акриламида и диметиламиноэтилметакрилата, кватернизированного диметилсульфатом или диметилгалогенидом, такие как сополимер, выпускаемый фирмой HERCULES под названием HERCOFLOC;
- сополимеры акриламида и метакрилоилоксизэтилтриметиламмонийхлорида, описанные, например, в заявке на Европейский патент EP-A-080976 и выпускаемые фирмой CIBA GEIGY под названием BINA QUAT P 100;
- сополимер акриламида и метакрилоилоксизэтилтриметиламмонийметосульфата, выпускаемый фирмой HERCULES под названием RETEN;
- сополимеры винилпирролидона и

диалкиламиноалкилакрилата или -метакрилата, кватернизованные или нет, такие как продукты, выпускаемые фирмой ISP под названием "GAFQUAT", как, например, "GAFQUAT® 734" или "GAFQUAT® 755", или же продукты, называемые "COPOLYMER 845, 958 и 937". Эти полимеры подробно описаны в патентах Франции 2077143 и 2393573;

- терполимеры

диметиламиноэтиметакрилата, винилкапролактама и винилпирролидона, такие как продукт, выпускаемый фирмой ISP под названием GAFFIX VC 713;

- сополимеры винилпирролидона и метакриламидолпропилдиметиламина, выпускаемые, в частности, фирмой ISP под названием STYLEZE CC 10; и

- кватернизированные сополимеры винилпирролидона и диметиламинопропилметакриламида, такие как продукт, выпускаемый фирмой ISP под названием "GAFQUAT HS 100";

(2) производные простых эфиров целлюлозы, включающие четвертичные аммониевые группы, которые описаны в патенте Франции 1492597, и, в частности, полимеры, выпускаемые фирмой Union Carbide Corporation под названиями "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) или "LR" (LR 400, LR 30M). Эти полимеры также определены в словаре Ассоциации по парфюмерно-косметическим товарам и душистым веществам (CTFA) как четвертичные аммониевые производные гидроксиэтилцеллюлозы, прореагировавшей с замещенным триметиламмониевой группой эпоксидом;

(3) катионные производные целлюлозы, такие как сополимеры целлюлозы или производные целлюлозы, к которым привит водорастворимый четвертичный аммониевый мономер, описанные, в частности, в патенте США 4131576, такие, как гидроксиалкилцеллюлозы, как гидроксиметил-, гидроксиэтил- или гидроксипропилцеллюлозы, к которым привита, в частности, метакрилоилэтилтриметиламмониевая, метакриламидопропилтриметиламмониевая, диметилдиаллиламмониевая соль. Имеющиеся в продаже продукты, отвечающие этому определению, являются в особенности продуктами, выпускаемыми фирмой National Starch под названием "Celquat L 200" и "Celquat H 100";

(4) катионные полисахариды, описанные в особенности в патентах США 3589578 и 4031307, такие как гуаровые смолы, содержащие катионные триалкиламмониевые группы. Используют, например, гуаровые смолы, модифицированные 2,3-эпоксипропилтриметиламмониевой солью (например, хлоридом).

Такие продукты выпускаются, в частности, фирмой MEYHALL под торговыми названиями JAGUAR C 13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 или JAGUAR C 162;

(5) полимеры, образованные пиперазинильными звеньями и двухвалентными алкиленовыми или гидроксиалкиленовыми радикалами с линейными или разветвленными цепями, которые могут быть прерваны атомами кислорода, серы, азота или ароматическими циклами или гетероциклами, а также

продукты окисления и/или кватернизации этих полимеров. Такие полимеры описаны, в частности, в патентах Франции 2162025 и 2280361;

(6) водорастворимые полиаминоамиды, получаемые, в частности, путем поликонденсации соединения кислотного характера с полиамином; эти полиаминоамиды могут быть сшиты с помощью эпигалогенгидрина, диэпоксида, диангидрида, ненасыщенного диангидрида, бис-ненасыщенного производного, бис-галогенгидрина, бис-азетидиния, бис-галогенацилдиамина, алкилбисгалогенида или с помощью олигомера, получающегося в результате реакции бифункционального соединения, реакционноспособного по отношению к бис-галогенгидрину, бис-азетидинию, бис-галогенацилдиамину, алкилбисгалогениду, эпигалогенгидрину, диэпоксиду или бис-ненасыщенному производному, причем сшивающий агент используют в количествах от 0,025 до 0,35 моль на аминогруппу полиаминоамида; эти полиаминоамиды могут быть алкилированы или они включают одну или несколько кватернизированных третичных аминогрупп. Такие полимеры, в частности, описаны в патентах Франции 2252840 и 2368508;

(7) производные полиаминоамидов, получаемые в результате реакции конденсации полиалкиленполиаминов с поликарбоновыми кислотами с последующим алкилированием с помощью бифункциональных агентов. Можно назвать, например, сополимеры адипиновой кислоты и диалкиламиногидроксипропилдиэтилентриамина, в которых алкильный радикал включает 1-4 атома углерода и предпочтительно означает метил, этил, пропил. Такие сополимеры описаны, в частности, в патente Франции 1583363.

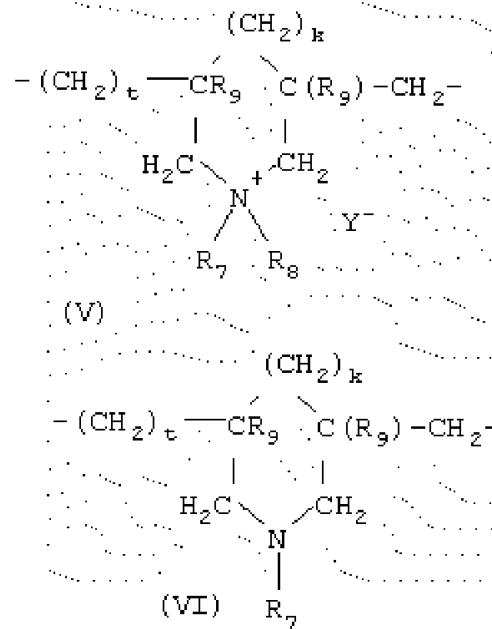
Из этих производных можно в особенности назвать сополимеры адипиновой кислоты и диметиламиногидроксипропилдиэтилентриамина, выпускаемые фирмой Sandoz под названием "Cartaretine F, F4 или F 8";

(8) полимеры, получаемые путем реакции полиалкиленполиамина, включающего две первичные аминогруппы и по меньшей мере одну вторичную аминогруппу, с дикарбоновой кислотой, выбираемой среди дигликолевой кислоты и насыщенных алифатических дикарбоновых кислот с 3-8 атомами углерода. Молярное соотношение между полиалкиленполиамином и дикарбоновой кислотой составляет от 0,8:1 до 1,4:1, причем полученный в результате полиаминоамид вводят во взаимодействие с эпихлоргидрином в молярном соотношении эпихлоргидрина по отношению ко вторичной аминогруппе полиаминоамида, составляющем от 0,5:1 до 1,8:1. Такие полимеры описаны, в частности, в патентах США 3227615 и 2961347.

Полимеры этого типа, в частности, выпускаются фирмой Hercules Inc. под названием "Hercosett 57" или же фирмой Hercules под названием "PD 170" или "Delsette 101" в случае сополимера адипиновой кислоты и эпоксипропилдиэтилентриамина;

(9) циклополимеры алкилдиаллиламина или диалкилдиаллиламмония, такие как

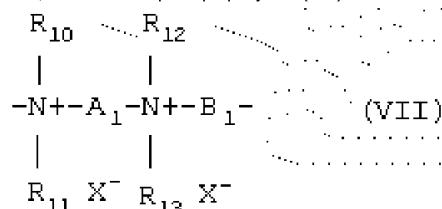
гомополимеры или сополимеры, включающие в качестве основного компонента цепи звенья, отвечающие формулам (V) или (VI):



в которых k и t равны 0 или 1, причем сумма ($k + t$) равна 1; R_9 означает атом водорода или метил; R_7 и R_8 , независимо друг от друга, означают алкил с 1-22 атомами углерода, гидроксиалкил, в котором алкильная часть предпочтительно содержит 1-5 атомов углерода, амидо(низший алкил) (с 1-4 атомами углерода), или R_7 и R_8 вместе с атомом азота, с которым они связаны, могут означать гетероциклические группы, такие как пиперидинил или морфолинил; R_7 и R_8 , независимо друг от друга, предпочтительно означают алкил с 1-4 атомами углерода; Y^- означает анион, такой как бромид-, хлорид-, ацетат-, борат-, цитрат-, тартрат-, бисульфат-, бисульфит-, сульфат-, фосфат-анион. Эти полимеры описаны, в частности, в патенте Франции 2080759 и дополнительном к нему патенте 2190406.

Из вышеуказанных полимеров в особенности можно назвать гомополимер диметилдиаллиламмонийхлорида, выпускаемый фирмой Calgon под названием "Merquat 100" (и его гомологи с небольшой среднемассовой молекулярной массой), и сополимеры диаллилдиметиламмонийхлорида и акриламида, выпускаемые под названием "MERQUAT 550";

(10) четвертичный диаммониевый полимер, содержащий повторяющиеся звенья, отвечающие формуле (VII):



в которой

- R_{10} , R_{11} , R_{12} и R_{13} , одинаковые или разные, означают алифатические, алициклические или арилалифатические радикалы с 1-20 атомами углерода или низшие гидроксиалкилалифатические

радикалы, или R₁₀, R₁₁, R₁₂ и R₁₃, вместе или раздельно, с атомами азота, с которыми они связаны, образуют гетероциклы, которые могут содержать второй гетероатом, отличный от атома азота, или R₁₀, R₁₁, R₁₂ и R₁₃ означают линейный или разветвленный алкил с 1-6 атомами углерода, замещенный цианогруппой, сложноэфирной группой, ацилом, амидогруппой или группой -CO-O-R₁₄-D или -CO-NH-R₁₄-D, где R₁₄ означает алкиленовую группу и D означает четвертичную аммониевую группу;

- A₁ и B₁ означают полиметиленовые группы с 2-20 атомами углерода, которые могут быть линейными или разветвленными, насыщенными или ненасыщенными и могут содержать, связанные с основной цепью или включенные в нее, один или несколько ароматических циклов или один или несколько атомов кислорода, серы или одну или несколько сульфоксидных, сульфоновых, дисульфидных, амино-, алкиламино-, гидроксиалкиленовых, четвертичных аммониевых, уреидо-, амидо- или сложноэфирных групп; и

- X⁻ означает анион, происходящий от неорганической или органической кислоты;

- A₁, R₁₀ и R₁₂ вместе с двумя атомами азота, с которыми они связаны, могут образовывать пиперазиновый цикл; кроме того, если A₁ означает линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный алкиленовый или гидроксиалкиленовый радикал, B₁ также может означать группу (CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n⁻, в которой D означает:

а) остаток гликоля формулы -O-Z-O-, где Z означает линейный или разветвленный углеводородный радикал или группу, отвечающую одной из следующих формул: -(CH₂-CH₂O)_x-CH₂-CH₂-; -[CH₂-CH(CH₃)-O]_y-CH₂-CH(CH₃)-, где x и y означают целое число 1-4, представляющее собой определенную и единственную степень полимеризации, или любое число 1-4, означающее среднюю степень полимеризации;

б) остаток диамина с двумя вторичными аминогруппами, такого как производное пиперазина;

с) остаток диамина с двумя первичными аминогруппами формулы -NH-Y-NH-, где Y означает линейный или разветвленный углеводородный радикал, или же двухвалентный радикал -CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-;

д) уреиленовую группу формулы -NH-CO-NH-.

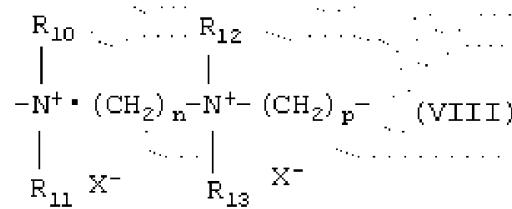
X⁻ предпочтительно означает анион, такой как хлорид- или бромиданион.

Эти полимеры имеют среднечисловую молекулярную массу, обычно составляющую 1000-100000.

Полимеры этого типа описаны, в частности, в патентах Франции 2320330, 2270846, 2316271, 2336434 и 2413907 и патентах США 2273780, 2375853, 2388614, 2454547, 3206462, 2261002, 2271378, 3874870, 4001432, 3929990, 3966904, 4005193, 4025617, 4025627, 4025653, 4026945 и 4027020.

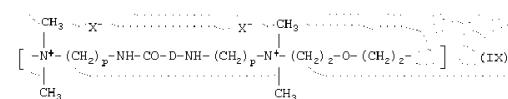
В особенности можно использовать полимеры, которые образованы

повторяющимися звеньями, отвечающими следующей формуле (VIII):



в которой R₁₀, R₁₁, R₁₂ и R₁₃, одинаковые или разные, означают алкил или гидроксиалкил примерно с 1-4 атомами углерода; n и p означают целые числа, составляющие примерно от 2 до 20; и X⁻ означает анион, происходящий от неорганической или органической кислоты;

(11) четвертичные полиаммониевые полимеры, образованные звеньями формулы (IX):



в которой p означает целое число, составляющее примерно от 1 до 6; D может быть равно нулю или может означать группу -(CH₂)_g-CO-, в которой g означает число, равное 4 или 7; X⁻ означает анион.

Такие полимеры могут быть получены согласно способам, описанным в патентах США 4157388, 4702906, 4719282. Они, в частности, описаны в заявке на Европейский патент EP-A-122324.

Из них можно, например, назвать продукты "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ 1" и "Mirapol 175", выпускаемые фирмой Miranol;

(12) кватернизованные полимеры винилпирролидона и винилимидазола, такие, как, например, продукты, выпускаемые фирмой BASF под названиями Luviquat FC 905, FC 550 и FC 370;

(13) полиамины, такие как Polyquart H, выпускаемый фирмой HENKEL, указанный под названием "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" в словаре Ассоциации по парфюмерно-косметическим товарам и душистым веществам (CTFA);

(14) сшитые полимеры метакрилоилокси-(C₁-C₄)-алкилтри[(C₁-C₄)-алкил]аммониевых солей, такие как полимеры, получаемые путем гомополимеризации кватернизированного с помощью метилхлорида

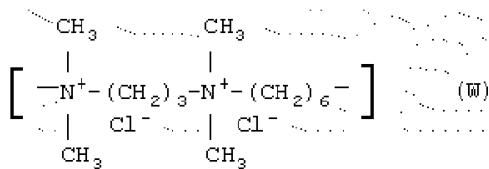
диметиламиноэтилметакрилата или путем сополимеризации акриламида с кватернизованным с помощью метилхлорида диметиламиноэтилметакрилатом, причем после гомо- или сополимеризации следует сшивка с помощью соединения с этиленовой связью, в частности с помощью метилен-бис-акриламида. В особенности можно использовать сшитый сополимер акриламида и

метакрилоилоксиэтилтриметиламмонийхлорида (в массовом соотношении 20:80) в форме дисперсии, содержащей 50 мас.% вышеуказанного сополимера в минеральном масле. Эта дисперсия выпускается фирмой ALLIED COLLOIDS под названием "SALCARE ® SC 92". Также можно использовать сшитый гомополимер

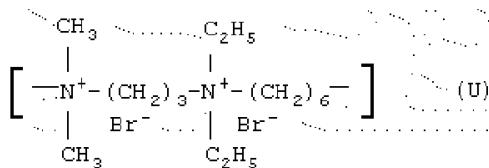
метакрилоил-оксиэтилтриметиламмонийхлорида в форме дисперсии, содержащей около 50 мас.% гомополимера в минеральном масле или в жидком сложном эфире. Эти дисперсии выпускаются фирмой ALLIED COLLOIDS под названиями "SALCARE® SC 95" и "SALCARE® SC 96".

Используемыми в рамках изобретения другими катионными полимерами являются полиалкиленимины, в частности полиэтиленимины; полимеры, содержащие винилпиридиновые или винилпиридиниевые звенья; конденсаты полиаминов и эпихлоргидрина; кватернизованные полиуреилены и производные хитина.

Из всех катионных полимеров, которые могут быть использованы в рамках настоящего изобретения, применяют предпочтительно полимеры семейств (1), (9), (10), (11) и (14) и еще более предпочтительно полимеры с повторяющимися звеньями следующих формул (W) и (U):



и, в частности, те из них, молекулярная масса которых, определенная путем гельпроникающей хроматографии, составляет 9500-9900;



и, в частности, те из них, молекулярная масса которых, определенная путем гельпроникающей хроматографии, составляет около 1200.

Концентрация катионного полимера в композиции согласно настоящему изобретению может составлять 0,01-10 мас.%, предпочтительно 0,05-5 мас.% и еще более предпочтительно 0,1-3 мас.%, по отношению к общей массе композиции.

Амфотерные полимеры

Используемые согласно настоящему изобретению амфотерные полимеры могут быть выбраны среди полимеров, включающих звенья К и М, статистически распределенные в полимерной цепи, где К означает звено, происходящее от мономера, включающего по меньшей мере один основной атом азота, и М означает звено, происходящее от мономера кислотного характера, включающего одну или несколько карбоксильных групп или сульфогрупп, или же К и М могут означать группы, происходящие от цвиттерионных мономеров карбоксигетаинов или сульфогетаинов; К и М также могут означать катионную полимерную цепь, включающую первичные, вторичные, третичные или четвертичные аминогруппы, в которой по меньшей мере одна из аминогрупп содержит карбоксильную группу или сульфогруппу, связанную через посредство углеводородного радикала, или же К и М входят в полимерную цепь с этилен- α,β -дикарбоксильным звеном,

одна из карбоксильных групп которого введена во взаимодействие с полиамином, содержащим одну или несколько первичных или вторичных аминогрупп.

В особенности предпочтительные амфотерные полимеры, отвечающие приведенному выше определению, выбирают среди следующих полимеров:

(1) полимеры, получаемые в результате сополимеризации мономера, происходящего от винильного соединения с карбоксильной группой, такого как в особенности акриловая кислота, метакриловая кислота, малеиновая кислота, α -хлоракриловая кислота, и основного мономера, происходящего от замещенного винильного соединения, содержащего по меньшей мере один основной атом, такого как, в частности, диалкиламиноалкилметакрилаты и -акрилаты, диалкиламиноалкилметакриламиды и -акриламиды. Такие соединения описаны в патенте США 3836537. Можно также назвать сополимер акрилата натрия и акриламидопропилтритриметиламмонийхлорида, выпускавшийся фирмой Henkel под названием POLYQUART KE 3033.

Винильным соединением также может быть соль диалкилдиаллиламмония, такая как диметилдиаллиламмонийхлорид.

Сополимеры акриловой кислоты и этого последнего мономера предлагаются фирмой CALGON под названиями MERQUAT 280, MERQUAT 295 и MERQUAT PLUS 3330;

(2) полимеры, включающие звенья, происходящие:

а) от по меньшей мере одного мономера, выбираемого среди акриламидов или метакриламидов, замещенных по атому азота алкилом;

б) от по меньшей мере одного сомономера кислотного характера, содержащего одну или несколько реакционноспособных карбоксильных групп; и

с) от по меньшей мере одного основного сомономера, такого как эфиры с первичными, вторичными, третичными и четвертичными аминогруппами в качестве заместителей акриловой и метакриловой кислот и продукт кватернизации диметиламиноэтилметакрилата с помощью диметил- или диэтилсульфата.

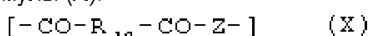
В особенности предпочтительные согласно изобретению N-замещенные акриламиды или метакриламиды представляют собой соединения, алкильные радикалы которых содержат 2-12 атомов углерода, в частности, N-этилакриламид, N-трет-бутилакриламид, N-трет-октилакриламид, N-октилакриламид, N-децилакриламид, N-додецилакриламид, а также соответствующие метакриламиды.

Сомономеры кислотного характера выбирают в особенности среди акриловой, метакриловой, кротоновой, итаконовой, малеиновой, фумаровой кислот, а также (С₁₋₄)-алкиловых моноэфиров малеиновой или фумаровой кислот или малеинового или фумарового ангидридов.

Предпочтительными основными сомономерами являются аминоэтилметакрилат, бутиламиноэтилметакрилат, N,N'-диметиламиноэтилметакрилат, N-трет-бутиламиноэтилметакрилат. Предпочтительно использовать сополимеры,

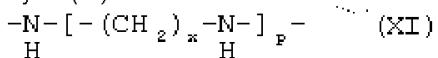
называемые в словаре CTFA (4-е издание, 1991) как сополимер октилакриламида/акрилаты/бутиламиноэтилметакрилат, такие как продукты, выпускаемые фирмой NATIONAL STARCH под названием AMPHOMER или LOVOCRYL 47.

(3) сшитые и частично или полностью алкилированные полиаминоамиды, происходящие от полиаминоамидов общей формулы (X):



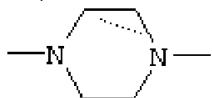
в которой R₁₉ означает двухвалентный радикал, происходящий от насыщенной дикарбоновой кислоты, алифатическойmono- или дикарбоновой кислоты с этиленовой связью, эфира низшего алканола с 1-6 атомами углерода этих кислот или радикала, образующегося в результате реакции присоединения любой из вышеуказанных кислот с амином с двумя первичными или двумя вторичными аминогруппами, и Z означает радикал полиалкиленполиамина с двумя первичными, одной или двумя вторичными аминогруппами и предпочтительно означает:

а) в количествах 60-100 мол.%, радикал формулы (XI):



где $x=2$ и $p=2$ или 3, или же $x=3$ и $p=2$; причем этот радикал происходит от диэтилентриамина, триэтилентетраамина или дипропилентриамина;

б) в количествах 0-40 мол.%, радикал вышеприведенной формулы (XI), в котором $x=2$ и $p=1$ и который происходит от этилендиамина, или радикал, происходящий от пиперазина:



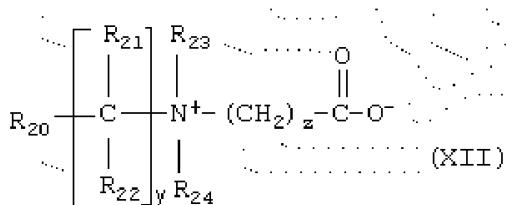
с) в количествах 0-20 мол.%, радикал $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$, происходящий от гексаметилендиамина;

причем эти полиаминоамиды сшиты путем добавления бифункционального сшивающего агента, выбираемого среди эпигалогенгидринов, диэпоксидов, диангидридов, бис-ненасыщенных производных, с помощью 0,025-0,35 моль сшивающего агента на аминогруппу полиаминоамида, и алкилированы путем воздействия акриловой кислоты, хлоруксусной кислоты или алкансультона или их солей.

Насыщенные карбоновые кислоты выбирают предпочтительно среди кислот с 6-10 атомами углерода, такие как адипиновая кислота, 2,2,4-триметиладипиновая кислота и 2,4,4-триметиладипиновая кислота, терефталевая кислота, кислоты с этиленовой связью, как, например, акриловая, метакриловая, итаконовая кислоты.

Алкансультоны, используемые при алкилировании, предпочтительно представляют собой пропан- или бутансультон; соли алкилирующих агентов предпочтительно представляют собой натриевые или калиевые соли;

(4) полимеры, включающие цвяттерионные звенья формулы (XII):

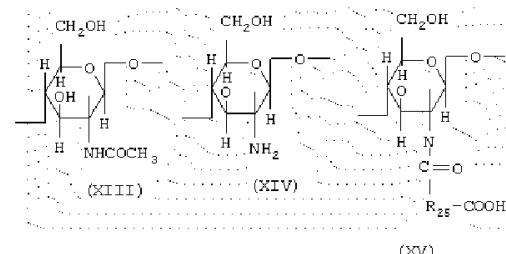


в которой R_{20} означает ненасыщенную полимеризующуюся группу, такую как акрилатная, метакрилатная, акриламидная или метакриламидная группа; u и z означают целое число от 1 до 3; R_{21} и R_{22} означают атом водорода, метил, этил или пропил; R_{23} и R_{24} означают атом водорода или алкил, так, что сумма атомов углерода в радикалах R_{23} и R_{24} не превышает 10.

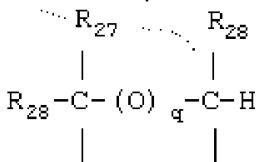
Полимеры, включающие такие звенья, также могут содержать звенья, происходящие от нецвиттерионных мономеров, таких как диметил- или диэтиламиноэтилакрилат или -метакрилат или алкилакрилаты или -метакрилаты, акриламиды или метакриламиды или винилацетат.

Метакрилаты или винилаты). В качестве примера можно назвать сополимер бутилметакрилата и диметил-карбоксиметиламмонийэтилметакрилата, такой как продукт, выпускаемый фирмой SANDOZ под названием DIAFORMER Z301:

(5) полимеры, происходящие от хитозана, описанные, в частности, в патенте Франции 2137684 или патенте США 3879376, включающие мномерные звенья, отвечающие следующим формулам (XIII), (XIV), (XV), связанные в цепь:



причем звено (XIII) присутствует в количествах, составляющих 0-30%; звено (XIV) присутствует в количествах, составляющих 5-50%; и звено (XV) присутствует в количествах, составляющих 30-90%, при условии, что в этом звене (XV) R_{25} означает радикал формулы;



в которой $q=0$ или 1 ;

- если $q=0$, R_{26} , R_{27} и R_{28} , одинаковые или разные, каждый, означает атом водорода, метил, гидроксил, ацетоксигруппу или аминогруппу, остаток моноалкиламина или остаток диалкиламина, возможно, прерываемые одним или несколькими атомами азота и/или, возможно, замещенные одной или несколькими аминогруппами, гидроксильными группами, карбоксильными группами, алкилиогруппами, сульфогруппами; алкилтио-остаток, алкильная группа которого содержит аминогруппу, причем по меньшей мере один

из радикалов R_{26} , R_{27} и R_{28} означает в этом случае атом водорода; или

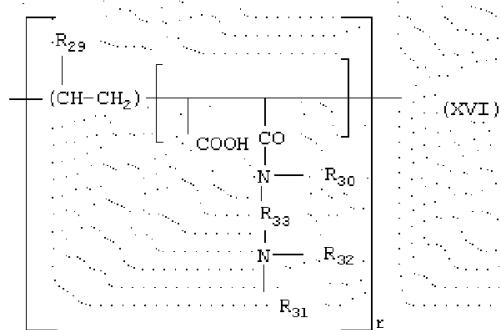
- если $q=1$, R_{26} , R_{27} и R_{28} означает,

каждый, атом водорода;

а также соли, образуемые этими соединениями с основаниями или кислотами;

(6) полимеры, происходящие от N-карбоксиалкилирования хитозана, такие как N-карбоксиметилхитозан или N-карбоксибутилхитозан, выпускаемый фирмой JAN DEKKER под названием "EVAL SAN".

(7) полимеры, отвечающие общей формуле (XVI), такие как полимеры, описанные, например, в патенте Франции 1400366:



в которой R_{29} означает атом водорода, радикал CH_3O , CH_3CH_2O , фенил; R_{30} означает атом водорода или низший алкил, такой как метил, этил; R_{31} означает атом водорода или низший алкил, такой как метил, этил; R_{32} означает низший алкил, такой как метил, этил, или радикал, отвечающий формуле: $-R_{33}-N(R_{31})_2$, где R_{33} означает группу $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, и R_{31} имеет вышеуказанные значения;

а также высшие гомологи этих радикалов, содержащие вплоть до 6 атомов углерода;

г является таким, что молекулярная масса составляет 500-6000000 и предпочтительно 1000-1000000;

(8) амфотерные полимеры типа -D-X-D-X-, выбираемые среди:

а) полимеров, получаемых путем воздействия хлоруссной кислоты или хлорацетата натрия на соединения, включающие по меньшей мере одно звено формулы:

-D-X-D-X-D- (XVII),

где D означает радиус



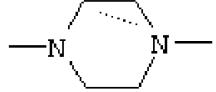
и X означает символ Е или Е', причем Е или Е', одинаковые или разные, означают двухвалентный радикал, которым является алкиленовый радикал с прямой или разветвленной цепью, включающий вплоть до 7 атомов углерода в основной цепи, незамещенной или замещенной гидроксильными группами, которая может содержать, кроме того, атомы кислорода, азота, серы, 1-3 ароматических цикла и/или гетероцикла; причем атомы кислорода, азота и серы присутствуют в виде простых эфирных, простых тиоэфирных, сульфоксидных, сульфоновых,

сульфониевых, алкиламино-, алкениламино-, гидроксильных, бензиламино-, аминоксидных, четвертичных аммониевых, амидных, имидных, спиртовых, сложноэфирных и/или уретановых групп;

b) полимеров формулы:

-D-X-D-X- (XVIII),

где D означает радикал



и X означает символ Е или Е' и по меньшей мере один раз Е'; причем Е имеет вышеуказанное значение, а Е' означает двухвалентный радикал, которым является алкиленовый радикал с прямой или разветвленной цепью, включающий вплоть до 7 атомов углерода в основной цепи, незамещенный или замещенный одной или несколькими гидроксильными группами и содержащий один или несколько атомов азота, причем атом азота замещен алкильной цепью, возможно, прерываемой атомом кислорода и обязательно включающей одну или несколько карбоксильных групп или одну или несколько гидроксильных групп, и бетаинизированные путем реакции с хлоруксусной кислотой или хлорацетатом натрия;

(9) сополимеры простого
 (С 1-С5)-алкилвинилового эфира и
 малеинового ангидрида, частично
 модифицированного путем неполного
 амидирования с помощью
 N,N -диалкиламиноалкиламина, такого как
 N,N -диметиламинопропиламин, или путем
 неполной этерификации с помощью
 N,N -диалканоламина. Эти сополимеры также
 могут включать виниловые сомономеры,
 такие как винилкапролактам.

Особенно предпочтительными согласно изобретению амфотерными полимерами являются таковые семейства (1).

Согласно изобретению амфотерный полимер или амфотерные полимеры могут составлять 0,01-10 мас.%, предпочтительно 0,05-5 мас.% и еще более предпочтительно 0,1-3 мас.%, по отношению к общей массе композиции.

Композиции согласно изобретению предпочтительно включают одно или несколько поверхностно-активных веществ. Поверхностно-активное вещество или поверхности-активные вещества могут быть выбраны безразлично, индивидуально или в виде смесей, среди анионных, амфотерных, неионных, цвиттерионных и катионных поверхностно-активных веществ.

Поверхностно-активными веществами, пригодными для осуществления настоящего изобретения, являются, в частности, следующие:

(i) Анионное поверхностно-активное вещество (анионные поверхностно-активные вещества):

В качестве примера анионных поверхностно-активных веществ, используемых индивидуально или в виде смесей, в рамках настоящего изобретения, в частности, можно назвать (перечень не является исчерпывающим) соли (в особенности соли щелочных металлов, в частности натрия, аммониевые соли, соли аминов, соли аминоспиртов или магниевые

RU 2 3 8 7 1 4 C 1

соли) следующих соединений: алкилсульфаты, алкилоксисульфаты, алкиламидоксисульфаты, алкиларилполиоксисульфаты, моноглицеридсульфаты; алкилсульфонаты, алкилфосфаты, алкиламидсульфонаты, алкиларилсульфонаты, α -олефинсульфонаты, парафинсульфонаты; (C_6-C_{24})-алкилсульфосукцинаты, (C_6-C_{24})-алкилоксисульфосукцинаты, (C_6-C_{24})-алкиламид-сульфосукцинаты; (C_6-C_{24})-алкилсульфоацетаты; (C_6-C_{24})-ацилсарказинаты и (C_6-C_{24})-ацилглутаматы. Можно также использовать (C_6-C_{24})-алкилполигликазидные эфиры карбоновых кислот, такие как алкилгликозидцитраты, алкилполигликазидтарtrаты и алкилполигликазидсульфосукцинаты, алкилсульфосукцинаты; ацилизетионаты и N-ацилтаураты, причем алкильный или ацильный радикал всех этих различных соединений включает предпочтительно 12-20 атомов углерода и арильный радикал означает предпочтительно фенил или бензил. Из используемых анионных поверхностно-активных веществ также можно назвать соли жирных кислот, такие как соли олеиновой кислоты, рицинолевой кислоты, пальмитиновой кислоты, стеариновой кислоты, кислот копрового масла или гидрированного копрового масла; ациллактилаты, ацильный радикал которых содержит 8-20 атомов углерода. Можно также использовать алкил-D-галактозидуроновые кислоты и их соли, а также полиоксиалкиленированные (C_6-C_{24})-алкилоксикарбоновые кислоты, полиоксиалкиленированные (C_6-C_{24})-алкиларилоксикарбоновые кислоты, полиоксиалкиленированные (C_6-C_{24})-алкиламидоксикарбоновые кислоты и их соли, в частности включающие 2-50 алкиленоксидных, в особенности этиленоксидных групп, и их смеси.

(ii) Неионное поверхностно-активное вещество (неионные поверхностно-активные вещества):

Неионные поверхностно-активные вещества также представляют собой само по себе хорошо известные соединения (см. в этом отношении, в частности, M.R. PORTER "Handbook of Surfactants", изд. Blackie and Son (Глазго и Лондон), 1991, с.116-178) и их природа в рамках настоящего изобретения не носит критического характера. Так, они могут быть выбраны, в частности, среди (перечень не является исчерпывающим) полиэтиоксилированных, полипропоксилированных спиртов, α -диолов, алкилфенолов с жирной цепью, включающей, например, 8-18 атомов углерода, причем число этиленоксидных или пропиленоксидных групп может составлять, в частности, от 2 до 50. Также можно назвать сополимеры этиленоксида и пропиленоксида, конденсаты этиленоксида и пропиленоксида с жирными спиртами; полиэтиоксилированные жирные амиды, включающие предпочтительно 2-30 моль этиленоксида; полиглицеринированные жирные амиды в среднем с 1-5 глицериновыми группами; полиэтиоксилированные жирные амины

предпочтительно с 2-30 моль этиленоксида; оксизтиленированные сорбитановые эфиры жирных кислот с 2-30 моль этиленоксида; эфиры жирных кислот и сахараозы; эфиры жирных кислот и полиэтиленгликоля; алкилполигликазиды; производные N-алкилглюкамина; аминоксиды, такие как ($C_{10}-C_{14}$)-алкиламиноксиды или N-ациламинопропилморфолиноксиды.

Следует заметить, что алкилполигликазиды представляют собой неионные поверхностно-активные вещества, особенно пригодные для использования в рамках настоящего изобретения.

(iii) Амфотерное или цвиттерионное поверхностно-активное вещество (амфотерные или цвиттерионные поверхностно-активные вещества):

Амфотерными или цвиттерионными поверхностно-активными веществами, природа которых в рамках настоящего изобретения не носит критического характера, могут быть, в частности, (перечень не является исчерпывающим) производные алифатических вторичных или третичных аминов, в которых алифатическим радикалом является линейная или разветвленная цепь с 8-18 атомами углерода, включающая по меньшей мере одну водорастворимую анионную группу (например, карбоксилатную, сульфонатную, сульфатную, фосфатную или фосфонатную группу); также можно назвать (C_8-C_{20})-алкилбетаины, сульфобетаины, (C_8-C_{20})-алкиламило-(C_1-C_6)-алкилбетаины или (C_8-C_{20})-алкиламило-(C_1-C_6)-алкилсульфобетаины.

Из производных аминов можно назвать продукты, выпускаемые под названием MIRANOL, такие, как описанные в патентах США 2528378 и 2781354 и классифицированные в словаре Ассоциации по парфюмерно-косметическим товарам и душистым веществам (CTFA), третье издание, 1982, под названиями амфокарбоксиглицинаты и амфокарбоксипропионаты соответствующих структур:

$R_2\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(R_3)(R_4)(\text{CH}_2\text{COO-})$, в которой R_2 означает алкильный радикал, происходящий от присутствующей в гидролизованном копровом масле кислоты $R_2\text{-COOH}$, гептил, нонил или ундецил; R_3 означает β -гидроксиэтильную группу; и R_4 означает карбоксиметильную группу;

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

в которой

- В означает $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$; С означает $-(\text{CH}_2)_z\text{Y}'$, где $z=1$ или 2;

- X' означает группу $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ или атом водорода;

- Y' означает $-\text{COOH}$ или радикал $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-SO}_3\text{H}$;

- R_2' означает алкильный радикал, происходящий от присутствующей в копровом в гидролизованном или льняном масле кислоты $R_9\text{-COOH}$; алкил, в частности, с 7, 9, 11 или 13 атомами углерода; алкил с 17 атомами углерода и его изо-форму; ненасыщенный радикал с 17 атомами углерода.

Эти соединения классифицированы в словаре CTFA, пятое издание, 1993, под

названиями: Disodium Cocoamphodiacetate (динатрийамфодиацетат кокосового масла), Disodium Lauroamphodiacetate (динатрийлаураомфодиацетат), Disodium Caprylamphodiacetate (динатрийкаприламфодиацетат), Disodium Capryloamphodiacetate (динатрийкаприлоамфодиацетат), Disodium Cocoamphodipropionate (динатрийамфодипропионат кокосового масла), Disodium Lauroamphodipropionate (динатрийлаураомфодипропионат), Disodium Caprylamphodipropionate (динатрийкаприламфодипропионат), Disodium Capryloamphodipropionate (динатрийкаприлоамфодипропионат), Lauroamphodipropionic acid (лаураомфодипропионовая кислота), Cocoamphodipropionic acid (амфодипропионовая кислота кокосового масла).

В качестве примера можно назвать амфодиацетат кокосового масла, выпускаемый фирмой RHODIA CHIMIE под торговым названием MIRANOL® C2M, концентрированный.

(iv) Катионные поверхностно-активные вещества:

Из катионных поверхностно-активных веществ можно в особенности назвать (перечень не является исчерпывающим): возможно полиоксиалкилированные соли первичных, вторичных или третичных жирных аминов; четвертичные аммониевые соли, такие как тетраалкиламмонийхлорид или -бромид, алкиламидоалкилтриалкиламмонийхлорид или -бромид, триалкилбензиламмонийхлорид или -бромид, триалкилгидроксиалкиламмонийхлорид или -бромид или алкилпиридинийхлорид или -бромид; производные имидазолина или аминоксиды с катионным характером.

Количества поверхностно-активных веществ, присутствующих в композиции согласно изобретению, могут составлять 0,01-40 мас.% и предпочтительно 0,5-30 мас.% по отношению к общей массе композиции.

Композиции согласно изобретению могут также включать другие компоненты для регулирования реологии, такие как загустители на основе целлюлозы (гидроксигидроксипропилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза), гуаровая смола и ее производные (гидроксипропилгуар), смолы микробиологического происхождения (ксантановая смола, склероглюкановая смола), синтетические загустители, такие как сшитые гомополимеры акриловой кислоты или акриламидпропансульфокислоты, и ионные или неионные ассоциативные полимеры, такие как полимеры, выпускаемые под названиями PEMULEN TR1 или TR2 фирмой GOODRICH, SALCARE SC90 фирмой ALLIED COLLOIDS, ACULYN 22, 28, 33, 44 или 46 фирмой ROHM and HAAS, и ELFACOS T210 и T212 фирмой AKZO.

Эти дополнительные загустители могут составлять 0,01-10 мас.% по отношению к общей массе композиции.

Подходящей для окраски средой композиции является предпочтительно водная среда, которая образована водой и

преимущественно может содержать приемлемые в косметическом плане органические растворители, в том числе, в частности, спирты, такие как этиловый спирт, изопропиловый спирт, бензиловый спирт и фенилэтиловый спирт, или гликоли или простые эфиры гликоля, такие как, например, монометиловый, моноэтиловый и монобутиловый эфиры этиленгликоля, пропиленгликоль или его простые эфиры, такие, как например, монометиловый эфир пропиленгликоля, бутиленгликоль, дипропиленгликоль, а также алкиловые эфиры диэтиленгликоля, такие как, например, моноэтиловый эфир или монобутиловый эфир диэтиленгликоля. Растворители тогда могут присутствовать в концентрациях примерно 0,5-20 мас.% и предпочтительно примерно 2-10 мас.%, по отношению к общей массе композиции.

Композиция А может также включать эффективное количество других компонентов, известных из уровня техники в области окислительной окраски, таких как различные обычные добавки, такие как комплексообразователи, например, этилендиаминтетрауксусная кислота и этидроновая кислота; ультрафиолетовые фильтры; воски; летучие или нелетучие, циклические, или линейные, или разветвленные, органомодифицированные (в частности, с помощью аминогрупп) или нет силиконы; консерванты, керамиды, псевдокерамиды; растительные, минеральные или синтетические масла; витамины или провитамины, такие как пантенол; матирующие компоненты; ассоциативные полимеры, отличные от ассоциативных полимеров согласно изобретению, в частности, неионные ассоциативные простые полизэфирополиуретаны.

Вышеуказанная композиция также может включать восстановители или антиоксиданты. Они могут быть выбраны, в частности, среди сульфита натрия, тиогликолевой кислоты, тиомолочной кислоты, бисульфита натрия, дегидроаскорбиновой кислоты, гидрохинона, 2-метилгидрохинона, трет-бутилгидрохинона и гомогентизиновой кислоты, и тогда они обычно присутствуют в количествах примерно 0,05-1,5 мас.%, по отношению к общей массе композиции.

Разумеется, специалист должен выбирать возможное или возможные дополнительные соединения, указанные выше, так чтобы не ухудшились, или существенно не ухудшились, за счет предусматриваемого или предусматриваемых добавлений полезные свойства, присущие красящей композиции согласно изобретению.

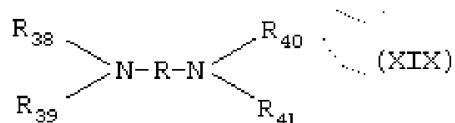
В готовой к употреблению композиции или в композиции В, окисляющий компонент предпочтительно выбирают из пероксида мочевины, броматов или гексацианоферриатов щелочных металлов, персолей, таких как пербораты и персульфаты. Особенно предпочтительным является использование пероксида водорода. Этот окисляющий компонент преимущественно представляет собой раствор пероксида водорода, титр которого может составлять, в частности от примерно 1 объема до 40 объемов, и еще более предпочтительно от примерно 5 объемов до

40 объемов.

В качестве окисляющего компонента можно также использовать один или несколько ферментов окисления-восстановления, таких как лакказы, пероксидазы и оксидоредуктазы с 2 электронами (такие, как уриказа), в случае необходимости в присутствии их донора или соответствующего кофактора.

Величина pH готовой к употреблению и наносимой на кератиновые волокна композиции (композиция, получаемая в результате смешения красящей композиции А и окисляющей композиции В) обычно составляет от 4 до 11. Предпочтительно она составляет 6-10 и может быть установлена при желаемом значении с помощью подкисляющих или подщелачивающих компонентов, хорошо известных из уровня техники в области окраски кератиновых волокон.

Из подщелачивающих компонентов в качестве примера можно назвать гидроксид аммония, карбонаты щелочных металлов, алканоламины, такие какmono-, ди- и триэтаноламины, а также их производные, гидроксиалкиламины и оксиэтиленированные и/или оксипропиленированные этилендиамины, гидроксиды натрия или калия и соединения следующей формулы (XIX):



в которой R означает пропиленовый остаток, возможно, замещенный гидроксильной группой или (C₁-C₄)-алкилом; R₃₈, R₃₉, R₄₀ и R₄₁, одинаковые или разные, означают атом водорода, (C₁-C₄)-алкил или гидрокси-(C₁-C₄)-алкил.

Подкисляющие компоненты обычно представляют собой, в качестве примера, неорганические или органические кислоты, такие как соляная кислота, ортофосфорная кислота, карбоновые кислоты, такие как винная кислота, лимонная кислота, молочная кислота, или сульфокислоты.

Способ окраски согласно изобретению предпочтительно состоит в нанесении готовой к употреблению композиции, приготовляемой перед самым употреблением из вышеуказанных композиций А и В, на сухие или влажные кератиновые волокна и в выдерживании ее для воздействия, предпочтительно в течение примерно 1-60 минут и более предпочтительно в течение примерно 10-45 минут, в ополаскивании волокон, затем, в случае необходимости, в их мытье шампунем, затем в их повторном ополаскивании и в их высушивании.

Один вариант этого способа состоит в использовании композиции А', включающей по меньшей мере один фиксирующийся при окислении краситель, но без катионного ассоциативного полиуретана, композиции А", включающей по меньшей мере один катионный ассоциативный полиуретан, и в смешении в момент употребления этих композиций А', А" с композицией В, затем в нанесении и в выдерживании для воздействия полученной смеси, как указано выше.

Согласно вышеуказанным способам, композиции А, А' и/или В могут включать,

кроме того, по меньшей мере один катионный или амфотерный полимер и по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество.

Ниже приводятся поясняющие изобретение конкретные примеры, не ограничивающие его объема охраны.

Примеры

Приготовляли следующие композиции, Г:

Окисляющая композиция:

Жирный спирт 2,3

Оксигиденированный жирный спирт 0,6

Жирный амид 0,9

Глицерин 0,5

Пероксид водорода 7,5

Отдушка Достаточное количество

Деминерализованная вода

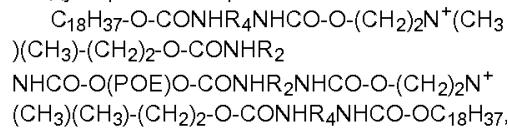
до общего количества 100

Красящие композиции приведены в таблице

		A	B
20	- оксиэтиленированные спирты	32,5	32,5
	- олеиновая кислота	2	2
	- олеиновый спирт	1,8	1,8
	- жирный амид	4	4
25	- глицерин	3	3
	- катионный полимер формулы (W) в виде 60%-ного раствора в воде	1,2AB*	1,2AB*
30	- Mercquat 280	2	2
	- комплексообразователь	Достаточное количество	Достаточное количество
	- восстановитель	Достаточное количество	Достаточное количество
	- гидроксид аммония (20% NH ₃)	8	8
35	- π-фенилендиамин	0,324	0,324
	- 2-метил-4-аминфенол	0,369	0,369
	- полимер 1	1,0AB*	
	- полимер 2		1,0AB*
40	- вода до общего количества	100г	100 г

AB*=активное вещество

Полимер 1 представляет собой следующий полимер:



где R₄ означает метилендициклогексил; противоион: CH₃SO₄⁻. Его синтезировали из следующих реагентов, моль:

C₁₈H₃₇OH 2

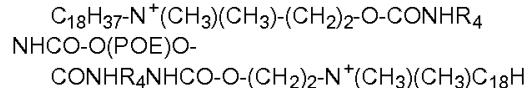
Метилендициклогексилдиизоцианат 4

Полиэтиленгликоль 1

N-метилэтаноламин 2

Кватернизующий агент (CH₃)₂SO₄ 2

Полимер 2 представляет собой следующий полимер:



где R₄ означает метилендициклогексил; противоион: Cl⁻. Его синтезировали из следующих реагентов, моль:

Метилендициклогексилдиизоцианат 2

Полиэтиленгликоль 1

N,N-диметилэтаноламин 2

значения, как и R₂;

R₆, R₈ и R₉ имеют такие же значения, как и R₁ и R₃;

R₁₀ означает линейную или разветвленную, возможно ненасыщенную алкиленовую группу, которая может содержать один или несколько гетероатомов, выбираемых среди атомов азота, кислорода, серы и фосфора; и

A⁻ означает физиологически приемлемый противоион.

9. Композиция по любому из пп.2-8, отличающаяся тем, что Y означает группу, происходящую от этиленгликоля, диэтиленгликоля или пропиленгликоля, или группу, происходящую от полимера, выбираемого среди простых полиэфиров, сульфированных сложных полиэфиров и сульфированных полiamидов.

10. Композиция по любому из пп.1-9, отличающаяся тем, что катионные ассоциативные полиуретаны имеют среднечисловую молекулярную массу 400-500000, предпочтительно 1000-400000 и, в частности, 1000-300000.

11. Композиция по любому из пп.1-10, отличающаяся тем, что катионные ассоциативные полиуретаны используют в количестве, составляющем от 0,01 до 10 мас.%, по отношению к общей массе композиции.

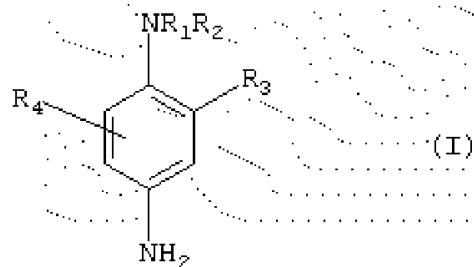
12. Композиция по п.11, отличающаяся тем, что катионные ассоциативные полиуретаны используют в количестве, составляющем от 0,1 до 5 мас.%, по отношению к общей массе композиции.

13. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что фиксирующийся при окислении краситель выбирают среди окисляющихся оснований и/или краскообразующих компонентов.

14. Композиция по п.13, отличающаяся тем, что она включает по меньшей мере одно окисляющееся основание.

15. Композиция по пп.13 или 14, отличающаяся тем, что окисляющиеся основания выбирают среди о- или п-фенилендиаминов, двойных оснований, о- или п-аминофенолов и гетероциклических оснований, а также аддитивных солей этих соединений с кислотой.

16. Композиция по п.15, отличающаяся тем, что п-фенилендиамины выбирают среди соединений следующей структуры (I):



в которой R₁ означает атом водорода, (C₁-C₄)-алкил, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкил, полигидрокси-(C₂-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкокси-(C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкил, замещенный азотсодержащей группой, фенил или 4'-аминофенил;

R₂ означает атом водорода, (C₁-C₄)-алкил, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкил или полигидрокси-(C₂-C₄)-алкил,

(C₁-C₄)-алкокси-(C₁-C₄)-алкил или

(C₁-C₄)-алкил, замещенный азотсодержащей группой;

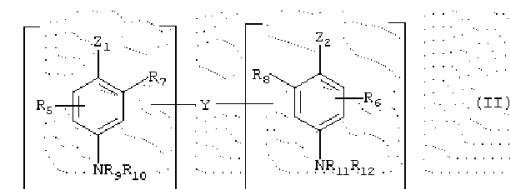
R₁ и R₂ вместе с атомом азота, заместителями которого они являются, также могут образовывать 5- или 6-членный азотсодержащий гетероцикл, возможно замещенный одной или несколькими алкильными, гидроксильными или уреидогруппами;

10 R₃ означает атом водорода, атом галогена, такой как атом хлора, (C₁-C₄)-алкил, сульфогруппу, карбоксил, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкил или

15 гидрокси-(C₁-C₄)-алкокси, ацетиламино-(C₁-C₄)-алкокси, мезиламино-(C₁-C₄)-алкокси или карбамоиламино-(C₁-C₄)-алкокси;

R₄ означает атом водорода, атом галогена или (C₁-C₄)-алкил.

20 17. Композиция по п.15, отличающаяся тем, что двойные основания выбирают среди соединений следующей структуры (II):



25 в которой Z₁ и Z₂, одинаковые или разные, означают гидроксил или группу -NH₂, которая может быть замещена (C₁-C₄)-алкилом или связывающим фрагментом Y;

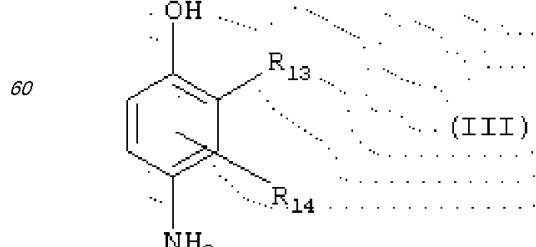
30 35 связывающий фрагмент Y означает линейную или разветвленную алкиленовую цепь с 1-14 атомами углерода, которая может быть прервана или заканчиваться одной или несколькими азотсодержащими группами и/или одним или несколькими гетероатомами, такими как атомы кислорода, серы или азота, и может быть замещена одним или несколькими гидроксильными или (C₁-C₆)-алкосильными радикалами;

40 45 R₅ и R₆ означают атом водорода или галогена, (C₁-C₄)-алкил, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкил, полигидрокси-(C₂-C₄)-алкил, амино-(C₁-C₄)-алкил или связывающий фрагмент Y;

50 55 R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ и R₁₂, одинаковые или разные, означают атом водорода, связывающий фрагмент Y или (C₁-C₄)-алкил;

60 55 при условии, что соединения формулы (II) содержат только один связывающий фрагмент Y на молекуле.

18. Композиция по п.15, отличающаяся тем, что п-аминофенолы выбирают среди соединений следующей структуры (III):



в которой R₁₃ означает атом водорода, атом галогена, такого как фтор, (C₁-C₄)-алкил, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкил, (C₁-C₄)-алкокси-(C₁-C₄)-алкил или амино-(C₁-C₄)-алкил или гидрокси-(C₁-C₄)-алкиламино- (C₁-C₄)-алкил;

R₁₄ означает атом водорода или атом галогена, такого как фтор, (C₁-C₄)-алкил, моногидрокси-(C₁-C₄)-алкил, полигидрокси-(C₂-C₄)-алкил, амино(C₁-C₄)-алкил, циано-(C₁-C₄)-алкил или (C₁-C₄)-алкокси-(C₁-C₄)-алкил.

19. Композиция по п.15, отличающаяся тем, что гетероциклические основания выбирают среди пиридиновых производных, пиrimидиновых производных, в том числе пиразолпиридинов, пиразольных производных.

20. Композиция по любому из пп.13-19, отличающаяся тем, что окисляющие основания присутствуют в концентрациях 0,0005-12 мас.%, по отношению к общей массе композиции.

21. Композиция по п.13, отличающаяся тем, что краскообразующие компоненты выбирают среди м-фенилендиаминов, м-аминофенолов, м-дифенолов, гетероциклических краскообразующих компонентов и аддитивных солей этих соединений с кислотой.

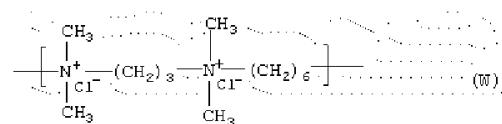
22. Композиция по любому из пп.13 или 21, отличающаяся тем, что краскообразующие компоненты присутствуют в концентрациях 0,0001-10 мас.%, по отношению к общей массе композиции.

23. Композиция по любому из пп.13-22, отличающаяся тем, что аддитивные соли с кислотой фиксирующихся при окислении красителей выбирают среди гидрохлоридов, гидробромидов, сульфатов, тартратов, лактатов и ацетатов.

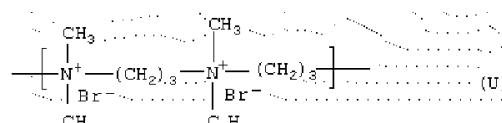
24. Композиция по любому из пп.1-23, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит прямые красители.

25. Композиция по любому из пп.1-24, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит по меньшей мере один амфотерный субстантивный полимер или катионный субстантивный полимер, отличный от катионного ассоциативного полиуретана или катионных ассоциативных полиуретанов, описанных по любому из пп.2-12.

26. Композиция по п.25, отличающаяся тем, что катионным полимером является четвертичный полиаммониевый полимер, образованный повторяющимися звеньями, отвечающими следующей формуле (W):



27. Композиция по п.25, отличающаяся тем, что катионным полимером является четвертичный полиаммониевый полимер, образованный повторяющимися звеньями, отвечающими следующей формуле (U):



28. Композиция по п.25, отличающаяся тем, что амфотерным полимером является сополимер, включающий, по меньшей мере, в качестве мономеров акриловую кислоту и диметилдиаллиламмониевую соль.

29. Композиция по любому из пп.25-28, отличающаяся тем, что катионный или амфотерный субстантивный полимер или катионные или амфотерные субстантивные полимеры составляют 0,01-10 мас.%, предпочтительно 0,05-5 мас.% и еще более предпочтительно 0,1-3 мас.%, по отношению к общей массе композиции.

30. Композиция по любому из пп.1-29, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, выбираемое среди анионных, катионных, неионных или амфотерных поверхностно-активных веществ.

31. Композиция по п.30, отличающаяся тем, что поверхностно-активные вещества составляют 0,01-40 мас.% и предпочтительно 0,1-30 мас.%, по отношению к общей массе композиции.

32. Композиция по любому из пп.1-31, отличающаяся тем, что она включает по меньшей мере один дополнительный загуститель.

33. Композиция по п.32, отличающаяся тем, что дополнительным загустителем является производное целлюлозы, гуаровое производное, смола микробиологического происхождения, синтетический загуститель.

34. Композиция по п.32 или 33, отличающаяся тем, что дополнительный загуститель или дополнительные загустители составляют 0,01-10 мас.%, по отношению к общей массе композиции.

35. Композиция по любому из пп.1-34, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит по меньшей мере один восстановитель в количествах 0,05-3 мас.%, по отношению к общей массе композиции.

36. Готовая к употреблению композиция по любому из пп.1-35, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит окисляющий компонент.

37. Композиция по п.36, отличающаяся тем, что окисляющий компонент выбирают среди пероксида водорода, пероксида мочевины, броматов или гексацианоферриатов щелочных металлов, персольей, ферментов окисления-восстановления, в случае необходимости, с их донором или соответствующим кофактором.

38. Композиция по п.37, отличающаяся тем, что окисляющим компонентом является пероксид водорода.

39. Композиция по п.38, отличающаяся тем, что окисляющим компонентом является раствор пероксида водорода, титр которого составляет от 1 объема до 40 объемов.

40. Композиция по п.36, отличающаяся тем, что она имеет значение pH от 4 до 11.

41. Способ окислительной окраски кератиновых волокон, в частности, волос, отличающийся тем, что он состоит в нанесении на волокна по меньшей мере одной композиции А, включающей, в подходящей для окраски среде, по меньшей мере один фиксирующийся при окислении краситель, причем цвет проявляют при щелочном, нейтральном или кислом значении

pH с помощью композиции В, включающей по меньшей мере один окисляющий компонент, которую непосредственно в момент употребления смешивают с композицией А или которую наносят после нее без промежуточного ополаскивания, причем по меньшей мере один катионный ассоциативный полиуретан, такой как определенный в любом из пп.1-12, находится в композиции А, или в композиции В, или в каждой из композиций А и В.

42. Способ по п.41, отличающийся тем, что он состоит в нанесении на сухие или влажные кератиновые волокна готовой к употреблению композиции, приготовляемой перед самым употреблением из вышеописанных композиций А и В, в выдерживании ее для воздействия в течение времени, составляющего примерно от 1 до 60 мин, и предпочтительно от 10 до 45 мин, в ополаскивании волокон, затем, в случае необходимости, в их мытье шампунем, затем в их повторном ополаскивании и в их высушивании.

43. Способ окислительной окраски кератиновых волокон, в частности, волос, отличающийся тем, что он состоит в нанесении на сухие или влажные кератиновые волокна готовой к употреблению композиции, приготовляемой перед самым употреблением из композиции А', включающей по меньшей мере один фиксирующийся при окислении краситель, но без катионного ассоциативного полиуретана, определенного в любом из пп.1-12, другой композиции А'', включающей по меньшей мере один катионный ассоциативный полиуретан, определенный в пп.1-12, и окисляющей композиции В, в выдерживании ее для воздействия в течение времени, составляющего примерно от 1 до 60 мин, и предпочтительно от 10 мин до 45 мин, в ополаскивании волокон, затем, в случае необходимости, в их мытье шампунем, затем в их повторном ополаскивании и в их высушивании.

44. Способ по любому из пп.41 и 42, отличающийся тем, что композиция А и/или композиция В дополнительно содержат по меньшей мере один катионный или амфотерный субстантивный полимер и по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество.

45. Способ по п.43, отличающийся тем, что композиция А' и/или композиция В дополнительно содержат по меньшей мере один катионный или амфотерный полимер и по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество.

46. Набор с двумя отделениями для окраски кератиновых волокон, и в особенности волос, отличающийся тем, что одно отделение содержит композицию А1, включающую, в подходящей для окраски среде, по меньшей мере один фиксирующийся при окислении краситель, и другое отделение содержит композицию В1, включающую, в подходящей для окраски среде, окисляющий компонент, причем по меньшей мере один катионный ассоциативный полиуретан, определенный в любом из пп.1-12, находится в композиции А1, или композиции В1, или в каждой из композиций А1 и В1.

47. Набор с тремя отделениями для окраски кератиновых волокон, и в особенности волос, отличающийся тем, что первое отделение содержит композицию А2, включающую, в подходящей для окраски среде, по меньшей мере один, фиксирующийся при окислении краситель; второе отделение содержит композицию В2, включающую, в подходящей для окраски среде, по меньшей мере один окисляющий компонент; и третье отделение содержит композицию С, включающую, в подходящей для окраски среде, по меньшей мере один катионный ассоциативный полиуретан, такой как определенный в любом из пп.1-12, причем композиция А2 и/или композиция В2 также могут включать катионный ассоциативный полимер, определенный в пп.1-12.

45

50

55

60