



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 334**

51 Int. Cl.:

A61Q 5/10 (2006.01)

A61K 8/31 (2006.01)

A61K 8/72 (2006.01)

A61K 8/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00403470 .8**

86 Fecha de presentación : **11.12.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1142555**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.10.2001**

54

Título: **Composición para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que comprende un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa y al menos un alcohol graso de más de veinte átomos de carbono.**

30

Prioridad: **30.12.1999 FR 99 16762**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

73

Titular/es: **L'ORÉAL**
14, rue Royale
75008 Paris, FR

72

Inventor/es: **Cottard, François y**
Rondeau, Christine

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 281 334 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que comprende un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa y al menos un alcohol graso de más de veinte átomos de carbono.

5 La presente invención se relaciona con una composición lista para su empleo para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación, al menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa, al menos un alcohol graso de más de veinte átomos de carbono y al menos un agente oxidante.

10 Es conocida la tinción de las fibras queratínicas, y en particular del cabello humano, con composiciones de tinción que contienen precursores de colorantes de oxidación, llamados generalmente "bases de oxidación", en particular orto- para- o meta-aminofenoles, orto- o para-aminofenoles y bases heterocíclicas.

15 Los precursores de colorantes de oxidación son compuestos inicialmente poco o nada coloreados que desarrollan su poder tintóreo en el seno del cabello en presencia de agentes oxidantes, dando lugar a la formación de compuestos coloreados. La formación de estos compuestos coloreados es el resultado de una condensación oxidativa de las "bases de oxidación" sobre sí mismas o de una condensación oxidativa de las "bases de oxidación" sobre compuestos modificadores de la coloración o "copulantes", que están generalmente presentes en las composiciones tintóreas utilizadas en la tinción de oxidación y están representados más en particular por meta-aminofenoles, meta-aminofenoles y metadifenoles, y determinados compuestos heterocíclicos.

20 La variedad de las moléculas puestas en juego, que están constituidas, por una parte, por las "bases de oxidación" y, por otra parte, por los "copulantes", permite obtener una gama muy rica en colorido.

25 Para localizar el producto de coloración de oxidación en la aplicación sobre el cabello con el fin de que no fluya sobre la cara o fuera de las zonas que se propone teñir, se ha recurrido hasta ahora al empleo de espesantes tradicionales, tales como el ácido poliacrílico entrecruzado, las hidroxietilcelulosas, ciertos poliuretanos o las ceras, o también a mezclas de agentes tensioactivos no iónicos de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) que, convenientemente seleccionados, generan el efecto gelificante cuando se diluyen por medio de agua y/o de agentes tensioactivos.

30 Además, la solicitud de patente FR 2.773.472 describe composiciones para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que contienen un colorante de oxidación, una enzima de tipo lacasa y un polímero espesante que puede o no ser un polímero anfífilo con cadena grasa.

35 La solicitud de patente EP 0.384.415 describe composiciones para la tinción de oxidación del cabello que contienen una sal de amonio ramificada, un colorante de oxidación y un alcohol superior ramificado.

40 Sin embargo, el solicitante ha constatado que las composiciones conocidas de la técnica anterior antes mencionadas no permitían obtener tonalidades potentes y cromáticas de bajas selectividades y de buenas tenacidades asegurando al mismo tiempo un buen estado cosmético a la cabellera tratada y/o una aplicación suficientemente precisa sin derrames ni caídas de viscosidad en el tiempo.

45 Ahora bien, después de importantes investigaciones llevadas a cabo sobre esta cuestión, el solicitante acaba de descubrir ahora que es posible obtener composiciones de tinción de oxidación listas para su empleo que no se derraman y que permanecen, pues, bien localizadas en el punto de aplicación, y que permiten también obtener tonalidades potentes y cromáticas (luminosas) con bajas selectividades y buenas tenacidades frente a los agentes químicos (champús, permanentes...) o naturales (luz, transpiración...), aportando al cabello buenas propiedades cosméticas, añadiendo a la composición tintórea lista para su empleo al menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa y al menos un alcohol graso de más de veinte átomos de carbono.

50 La Solicitante ha descubierto también que las composiciones que contienen al menos un colorante de oxidación, al menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa y al menos un alcohol graso de más de veinte átomos de carbono presentaban una muy buena estabilidad en almacenamiento.

55 Estos descubrimientos son la base de la presente invención.

60 La presente invención tiene por objeto una composición lista para su empleo para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que incluye, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación, al menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa, al menos un alcohol graso de más de veinte átomos de carbono y al menos un agente oxidante tal como se define en la reivindicación 1. Por composición lista para su empleo, se entiende en el sentido de la presente invención la composición destinada a ser aplicada inmediatamente sobre las fibras queratínicas, es decir, que puede ser almacenada tal cual antes de su utilización o resultar de la mezcla extemporánea de dos o varias composiciones.

65 La invención contempla igualmente un procedimiento de tinción de oxidación de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, consistente en aplicar a las fibras una composición (A) que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación en asociación con al

ES 2 281 334 T3

menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa y al menos un alcohol graso de más de veinte átomos de carbono, siendo revelado el color a pH alcalino, neutro o ácido con ayuda de una composición (B) que contiene al menos un agente oxidante, que se mezcla justo en el momento de su empleo con la composición (A), o que se aplica secuencialmente sin aclarado intermedio.

5

La invención contempla también una variante de este procedimiento, que consiste en aplicar sobre las fibras una composición colorante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación y al menos un alcohol graso de más de veinte átomos de carbono, y ello en presencia o ausencia de al menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa, revelándose el color a pH alcalino, neutro o ácido con ayuda de una composición oxidante que contiene un agente oxidante y una cantidad eficaz de al menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa y que se mezcla justo en el momento de su empleo con la composición colorante o que se aplica secuencialmente sin aclarado intermedio.

10

La invención tiene también por objeto dispositivos de tinción de varios compartimentos o “kits” para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello. Un dispositivo según la invención lleva un primer compartimento que contiene al menos un colorante de oxidación y al menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa y al menos un alcohol graso de más de veinte átomos de carbono y un segundo compartimento que contiene un agente oxidante.

15

Según una variante, otro dispositivo lleva un primer compartimento que contiene al menos un colorante de oxidación y al menos un alcohol grado de más de veinte átomos de carbono, y ello en presencia o ausencia de al menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa, y un segundo compartimento que contiene un agente oxidante y una cantidad eficaz de al menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa.

20

Según otra variante, un dispositivo de tres compartimentos lleva un primer compartimento que contiene al menos un colorante de oxidación y al menos un alcohol graso de más de veinte átomos de carbono, y ello en presencia o ausencia de al menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa, un segundo compartimento que contiene al menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa y un tercer compartimento que contiene un agente oxidante en presencia o en ausencia de polímero espesante que lleve al menos una cadena grasa.

25

30

Pero otras características, aspectos, objetos y ventajas de la invención aparecerán aún con mayor claridad tras la lectura de la descripción y de los ejemplos que se dan a continuación.

Alcohol graso de más de 20 átomos de carbono

35

Por alcohol graso que contiene más de 20 átomos de carbono, se entiende todo alcohol graso puro, saturado o no, ramificado o no, que tenga más de veinte átomos de carbono, o cualquier mezcla de alcoholes grasos que contenga más de un 30% en peso de alcohol graso puro, saturado o no, ramificado o no, que tenga más de veinte átomos de carbono.

40

A modo de ejemplo de alcoholes grasos según la invención, se pueden citar, por ejemplo, el alcohol behénico o el alcohol erúxico.

También se pueden citar los productos comerciales NAFOL 18-22, NAFOL 18-22B, NAFOL 18-22C, NAFOL 20+, NAFOL 20-22 y NACOL 22-98 de la sociedad CONDEA, el CRODACID PG 3220 de la sociedad CRODA y el EDENOR U 122 de la sociedad HENKEL.

45

Los alcoholes grasos que tienen más de veinte átomos de carbono representan en peso de un 0,01 a un 30% aproximadamente, preferiblemente de un 0,05 a un 20% aproximadamente y más preferiblemente de un 0,1 a un 15% aproximadamente del peso total de la composición (A).

50

Polímeros espesantes que llevan al menos una cadena grasa

Los polímeros espesantes que llevan al menos una cadena grasa según la invención son de tipo no iónico, aniónico o catiónico.

55

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

- (I) los que llevan al menos una unidad hidrófila y al menos una unidad éter de alilo de cadena grasa, más particularmente aquéllos cuya unidad hidrófila está constituida por un monómero aniónico insaturado etilénico, más particularmente aún por un ácido carboxílico vinílico y muy en particular por un ácido acrílico o un ácido metacrílico o sus mezclas, y cuya unidad éter de alilo de cadena grasa corresponde al monómero de la fórmula (I) siguiente:

60



65

donde R' representa H o CH₃; B representa el radical etilenoxi; n es cero o representa un número entero de 1 a 100; R representa un radical hidrocarbonado seleccionado entre los radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo o

ES 2 281 334 T3

cicloalquilo de 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 24 y más particularmente aún de 12 a 18 átomos de carbono. Una unidad de fórmula (I) más particularmente preferida es una unidad en la cual R' representa H, n es igual a 10 y R representa un radical estearilo (C₁₈).

5 Se describen y preparan polímeros anfífilos aniónicos de este tipo según un procedimiento de polimerización en emulsión en la patente EP-0.216.479.

Entre estos polímeros espesantes aniónicos de cadena grasa, se prefieren en particular según la invención los polímeros formados a partir de un 20 a un 60% en peso de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, de un 5 a un 60% en peso de (met)acrilatos de alquilo inferior, de un 2 a un 50% en peso de éter de alilo de cadena grasa de fórmula (I) y de un 0 a un 1% en peso de un agente entrecruzante que es un monómero insaturado polietilénico copolimerizable bien conocido, como el ftalato de dialilo, el (met)acrilato de alilo, el divinilbenceno, el dimetacrilato de (poli)etilenglicol y la metilbisacrilamida.

15 Entre estos últimos, se prefieren muy en particular los terpolímeros entrecruzados de ácido metacrílico, acrilato de etilo y polietilenglicol (10 OE) éter de alcohol estearílico (Steareth 10), especialmente los vendidos por la sociedad ALLIED COLLOIDS bajo las denominaciones SALCARE SC 80 y SALCARE SC90, que son emulsiones acuosas al 30% de un terpolímero entrecruzado de ácido metacrílico, acrilato de etilo y steareth 10 alil éter (40/50/10).

20 - (III) los terpolímeros de anhídrido maleico/ α -olefina C₃₀-C₃₈/maleato de alquilo, tales como el producto (copolímero de anhídrido maleico/ α -olefina C₃₀-C₃₈/maleato de isopropilo) vendido bajo la denominación PERFORMA V 1608 por la sociedad NEWPHASE TECHNOLOGIES.

- (IV) los terpolímeros acrílicos consistentes en:

25 (a) aproximadamente un 20% a un 70% en peso de un ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica;

(b) aproximadamente un 20 a un 80% en peso de un monómero con insaturación α,β -monoetilénica no tensioactivo diferente de (a);

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

35 tales como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0.173.109 y más particularmente el descrito en el ejemplo 3, a saber, un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de metilo/dimetilmetaisopropenilbencilisocianato de alcohol behénico etoxilado (40 OE) en dispersión acuosa al 25%.

- (V) los copolímeros que llevan entre sus monómeros un ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica y un éster de ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica y de un alcohol graso oxialquileno.

40 Preferiblemente, estos compuestos contienen igualmente como monómero un éster de ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica y de alcohol C₁-C₄.

A modo de ejemplo de este tipo de compuesto, se puede citar el ACULYN 22, vendido por la sociedad ROHM y HAAS, que es un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo/metacrilato de estearilo oxialquileno.

45 Los polímeros espesantes de cadena grasa de tipo no iónico, utilizados según la invención, son preferiblemente seleccionados entre:

50 - (1) Las celulosas modificadas por grupos que llevan al menos una cadena grasa; se pueden citar a modo de ejemplo:

55 - las hidroxietilcelulosas modificadas por grupos que tienen al menos una cadena grasa, tales como grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo o sus mezclas, y en donde los grupos alquilo son preferiblemente C₈-C₂₂, como el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alquilos C₁₆) vendido por la sociedad AQUALON, o el producto BERMOCOLL EHM 100 vendido por la sociedad BEROL NOBEL;

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

60 - (2) Los hidroxipropilguares modificados por grupos que llevan al menos una cadena grasa C₁₀-C₃₀, tales como el producto ESAFLOR HM 22 (cadena de alquilo C₂₂) vendido por la sociedad LAMBERTI y los productos RE210-18 (cadena de alquilo C₁₄) y RE205-1 (cadena de alquilo C₂₀) vendidos por la sociedad RHÔNE POULENC.

65 - (3) Los copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrofóbicos de cadena grasa; se pueden citar, a modo de ejemplo:

- los productos ANTARON V216 o GANEX V216 (copolímeros de vinilpirrolidona/hexadeceno), vendidos por la sociedad I.S.P.;

ES 2 281 334 T3

- los productos ANTARON V220 o GANEX V220 (copolímeros de vinilpirrolidona/eicoseno), vendidos por la sociedad I.S.P.

5 - (4) Los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilo C_1-C_6 y de monómeros anfífilos que llevan al menos una cadena grasa, tales como, por ejemplo, el copolímero de acrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietileno vendido por la sociedad GOLDSCHMIDT bajo la denominación ANTIL 208.

10 - (5) Los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que llevan al menos una cadena grasa, tales como, por ejemplo, el copolímero de metacrilato de polietilenglicol/metacrilato de laurilo.

10 - (6) Los poliuretanos poliéteres que tienen en su cadena a la vez secuencias hidrófilas de naturaleza más frecuentemente polioxietileno y secuencias hidrófobas que pueden ser cadenas alifáticas solas y/o cadenas cicloalifáticas y/o aromáticas.

15 - (7) Los polímeros con esqueleto de éter aminoplástico que poseen al menos una cadena grasa, tales como los compuestos PURE THIX propuestos por la sociedad SUD-CHEMIE.

20 Preferiblemente, los poliéter poliuretanos tienen al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas de 6 a 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, pudiendo ser las cadenas hidrocarbonadas cadenas pendientes o cadenas en el extremo de la secuencia hidrófila. En particular, es posible prever una o varias cadenas pendientes. Además, el polímero puede llevar una cadena hidrocarbonada en un extremo o en los dos extremos de una secuencia hidrófila.

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

30 Los poliéter poliuretanos no iónicos de cadena grasa pueden ser copolímeros de tribloques cuya secuencia hidrófila es una cadena polioxietileno que lleva de 50 a 1.000 grupos oxietileno. Los poliéter poliuretanos no iónicos llevan una unión uretano entre las secuencias hidrófilas, de ahí el origen del nombre.

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

40 A modo de ejemplos de poliéter poliuretanos no iónicos de cadena grasa utilizables según la invención, se pueden utilizar también el Rhéolate 205 con función urea vendido por la sociedad RHEOX o también los Rhéolates 208, 204 ó 212, así como el Acrysol RM 184, el Aculyl 44 y Aculyl 46 de la sociedad ROHM & HAAS [el ACULYN 46 es un policondensado de polietilenglicol con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, alcohol estearílico y metileno-bis(4-ciclohexilisocianato) (SMDI) al 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y de agua (81%); el ACULYN 44 es un policondensado de polietilenglicol con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, alcohol decílico y metileno-bis(4-ciclohexilisocianato) (SMDI) al 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y de agua (26%)].

45 También se puede citar el producto ELFACOS T210 con cadena de alquilo $C_{12}-C_{14}$ y el producto ELFACOS T212 con cadena de alquilo C_{18} de la casa AKZO.

También se puede utilizar el producto DW 1206B de la casa ROHM & HAAS con cadena alquilo C_{20} y con unión uretano, propuesto al 20% de materia seca en agua.

50 También se pueden utilizar soluciones o dispersiones de estos polímeros especialmente en agua o en medio hidroalcohólico. A modo de ejemplo de tales polímeros se pueden citar el Rhéolate 255, el Rhéolate 278 y el Rhéolate 244 vendidos por la sociedad RHEOX. También se puede utilizar el producto DW 1206F y el DW 1206J propuestos por la sociedad ROHM & HAAS.

55 Los poliéter poliuretano utilizables según la invención son, en particular, los descritos en el artículo de G. Fonnum, J. Bakke y Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci. 271, 380-389 (1993).

60 Los polímeros espesantes de cadena grasa de tipo catiónico utilizados según la presente invención son seleccionados preferiblemente entre los derivados de celulosa cuaternizada y los poli-acrilatos con grupos laterales aminados no cíclicos.

Los derivados de celulosa cuaternizada son, en particular:

65 - las celulosas cuaternizadas modificadas por grupos que llevan al menos una cadena grasa, tales como los grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo que llevan al menos 8 átomos de carbono o mezclas de éstos;

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

ES 2 281 334 T3

Los radicales alquilo portados por las celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas anteriores tienen preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono.

Los radicales arilo designan preferiblemente los grupos fenilo, bencilo, naftilo o antrilo.

Se pueden indicar como ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas con cadenas grasas C_8 - C_{30} los productos QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alquilo C_{12}) y QUATRISOFT LM-X 529-8 (alquilo C_{18}) comercializados por la sociedad AMERCHOL y los productos CRODACEL QM, CRODACEL QL (alquilo C_{12}) y CRODACEL QS (alquilo C_{18}) comercializados por la sociedad CRODA.

Los poliacrilatos con grupos laterales aminados, cuaternizados o no, poseen, por ejemplo, grupos hidrófobos del tipo steareth 20 (alcohol estearílico poli-oxietilenado (20)).

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

En la composición de tinción de oxidación (A) según la invención, se prefiere utilizar un polímero espesante con cadena grasa de tipo no iónico.

Los polímeros espesantes con cadena grasa de tipo aniónico, no iónico o catiónico son utilizados preferiblemente en una cantidad que puede variar aproximadamente del 0,01 al 10% en peso del peso total de la composición de tinción (A). Más preferiblemente, esta cantidad varía aproximadamente del 0,1 al 5% en peso.

Colorantes de oxidación

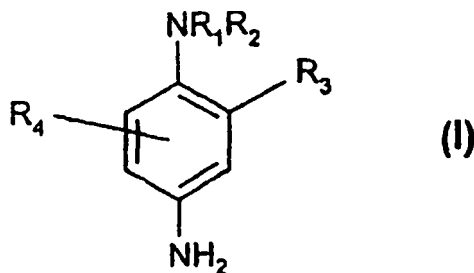
Los colorantes de oxidación utilizables según la invención son seleccionados entre las bases de oxidación y/o los copulantes.

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

Las bases de oxidación utilizables en el marco de la presente invención son seleccionadas entre las clásicamente conocidas en tinción de oxidación, y entre las cuales se pueden citar especialmente las orto- y parafenilendiaminas, las bases dobles, los orto- y paraaminofenoles y las bases heterocíclicas siguientes, así como sus sales de adición con un ácido.

Se pueden citar especialmente:

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



donde:

R_1 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1 - C_4 , monohidroxialquilo C_1 - C_4 , polihidroxialquilo C_2 - C_4 , alcoxi(C_1 - C_4)alquilo(C_1 - C_4) y alquilo C_1 - C_4 sustituido por un grupo nitrogenado, fenilo ó 4'-amino-fenilo;

R_2 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1 - C_4 , monohidroxialquilo C_1 - C_4 o polihidroxialquilo C_2 - C_4 , alcoxi(C_1 - C_4)alquilo(C_1 - C_4) o alquilo C_1 - C_4 sustituido por un grupo nitrogenado;

R_1 y R_2 pueden también formar con el átomo de nitrógeno que los porta un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 eslabones eventualmente sustituido por uno o varios grupos alquilo, hidroxilo o ureido;

R_3 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro o un radical alquilo C_1 - C_4 , sulfo, carboxi, monohidroxialquilo C_1 - C_4 o hidroxialquilo C_1 - C_4 , acetilaminoalcoxi C_1 - C_4 , mesilaminoalcoxi C_1 - C_4 o carbamoilaminoalcoxi C_1 - C_4 , y

R_4 representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo C_1 - C_4 .

ES 2 281 334 T3

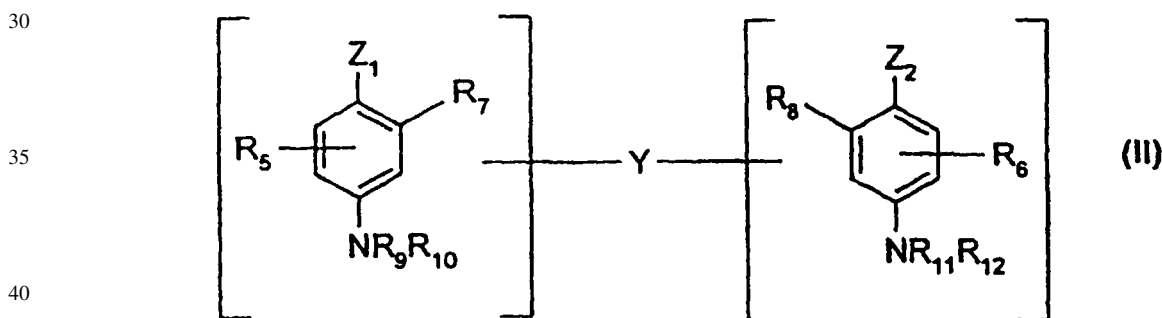
Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (I) anterior, se pueden citar especialmente los radicales amino, monoalquilamino C₁-C₄, dialquilamino C₁-C₄, trialquilamino C₁-C₄, monohidroalquilamino C₁-C₄, imidazolinio y amonio.

Entre las parafenilendiaminas de la fórmula (I) anterior, se pueden citar más concretamente la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-cloroparafenilendiamina, la 2,3-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dietilparafenilendiamina, la 2,5-dimetilparafenilendiamina, la N,N-dimetilparafenilendiamina, la N,N-dietilparafenilendiamina, la N,N-dipropilparafenilendiamina, la 4-amino-N,N-dietil-3-metilnilina, la N,N-bis(β-hidroxiethyl)parafenilendiamina, la 4-N,N-bis(β-hidroxiethyl)amino-2-metilnilina, la 4-N,N-bis(β-hidroxiethyl)amino-2-cloroanilina, la 2-β-hidroxiethylparafenilendiamina, la 2-fluoroparafenilendiamina, la 2-isopropilparafenilendiamina, la N-(β-hidroxiethyl)parafenilendiamina, la 2-hidroxiethylparafenilendiamina, la N,N-dimetil-3-metilparafenilendiamina, la N,N-(etil-β-hidroxiethyl)parafenilendiamina, la N-(β,γ-dihidroxiethyl)parafenilendiamina, la N-(4'-aminofenil)parafenilendiamina, la N-fenilparafenilendiamina, la 2-β-hidroxiethylparafenilendiamina, la 2-β-acetilaminoethylparafenilendiamina, la N-(β-metoxiethyl)parafenilendiamina y la 2-metil-1-N-β-hidroxiethylparafenilendiamina y sus sales de adición con un ácido.

Entre las parafenilendiaminas de la fórmula (I) anterior, se prefieren, muy en particular, la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-isopropilparafenilendiamina, la 2-β-hidroxiethylparafenilendiamina, la 2-β-hidroxiethylparafenilendiamina, la 2,6-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dietilparafenilendiamina, la 2,3-dimetilparafenilendiamina, la N,N-bis(β-hidroxiethyl)parafenilendiamina, la 2-cloroparafenilendiamina y sus sales de adición con un ácido.

(II) Según la invención, se entiende por bases dobles los compuestos que llevan al menos dos núcleos aromáticos sobre los cuales son portados grupos amino y/o hidroxilo.

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



donde:

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

- el brazo de unión Y representa una cadena de alqueno de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada, que puede estar interrumpida o acabada por uno o varios grupos nitrogenados y/o por uno o varios hetero-átomos, tales como átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, y eventualmente substituida por uno o varios radicales hidroxilo o alcoxi C₁-C₆;

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

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

entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) no llevan más que un solo brazo de unión Y por molécula.

Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (II) anterior, se pueden citar especialmente los radicales amino, monoalquilamino C₁-C₄, dialquilamino C₁-C₄, trialquilamino C₁-C₄, monohidroalquilamino C₁-C₄, imidazolinio y amonio.

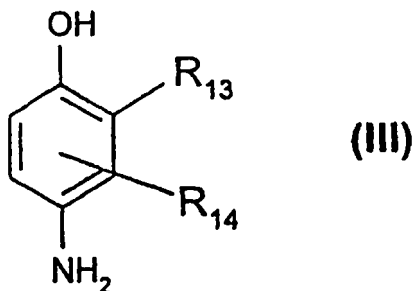
Entre las bases dobles de la fórmula (II) anterior, se pueden citar más en particular el N,N'-bis(β-hidroxiethyl)-N,N'-bis(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis(β-hidroxiethyl)-N,N'-bis(4'-aminofenil)etilendiamina,

ES 2 281 334 T3

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

5 Entre estas bases dobles de fórmula (II), son particularmente preferidos el N,N'-bis(β -hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano o una de sus sales de adición con un ácido.

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



25 donde:

R₁₃ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, tal como flúor, o un radical alquilo C₁-C₄, monohidroxialquilo C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)alquilo(C₁-C₄) o aminoalquilo C₁-C₄ o hidroxialquil(C₁-C₄)aminoalquilo(C₁-C₄),
30 y

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

35 Entre los paraaminofenoles de la anterior fórmula (III), se pueden citar más en particular el para-aminofenol, el 4-amino-3-metilfenol, el 4-amino-3-fluoro-fenol, el 4-amino-3-hidroximetilfenol, el 4-amino-2-metilfenol, el 4-amino-2-hidroximetilfenol, el 4-amino-2-metoximetilfenol, el 4-amino-2-aminometilfenol y el 4-amino-2-(β -hidroxietilaminometil)fenol y sus sales de adición con un ácido.

40 - (IV) Los ortoaminofenoles utilizables como bases de oxidación en el marco de la presente invención son especialmente seleccionados entre el 2-aminofenol, el 2-amino-1-hidroxi-5-metilbenceno, el 2-amino-1-hidroxi-6-metilbenceno, el 5-acetamido-2-aminofenol y sus sales de adición con un ácido.

45 - (V) Entre las bases heterocíclicas utilizables como bases de oxidación en las composiciones tintóreas según la invención, se pueden citar más en particular derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos y los derivados pirazólicos y sus sales de adición con un ácido.

50 Entre los derivados piridínicos, se pueden citar más en particular los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes GB 1.026.978 y GB 1.153.196, como la 2,5-diaminopiridina, la 2-(4-metoxifenil)amino-3-aminopiridina, la 2,3-diamino-6-metoxipiridina, la 2-(β -metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina, la 3,4-diaminopiridina y sus sales de adición de ácido.

55 Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar, más en particular, los compuestos descritos, por ejemplo en la patente alemana DE 2.359.399 o en las japonesas JP 88-169.571 y JP 91-10.659, o en la solicitud de patente WO 96/15765, como la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, la 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, la 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, la 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina, la 2,5,6-triaminopirimidina y los derivados pirazolopirimidínicos, tales como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2.750.048 y entre los cuales se pueden citar la pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, la 2,5-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, la pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,5-diamina, la 2,7-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,5-diamina, el 3-aminopirazolo-[1,5-a]pirimidin-7-ol, el 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol, el 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamino)etanol, el 2-(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-ilamino)etanol, el 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, el 2-[(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, la 5,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, la 2,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, la 2,5,N7,N7-tetrametilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina, la 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilaminopirazolo[1,5-a]pirimidina y sus sales de adición y sus formas tautoméricas,
65 cuando existe un equilibrio tautomérico, y sus sales de adición con un ácido.

ES 2 281 334 T3

Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar más en particular los compuestos descritos en las patentes DE 3.843.892 y DE 4.133.957 y en las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2.733.749 y DE 195 43 988, como 4,5-diamino-1-metilpirazol, 3,4-diaminopirazol, 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, 3,4,5-triaminopirazol, 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol, 3,5-diamino-4-(β -hidroxietil)amino-1-metilpirazol y sus sales de adición de ácido.

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

Los agentes copulantes utilizables en la composición de tinción (A) según la invención son los utilizados de forma clásica en las composiciones de tinción de oxidación, es decir, los metaaminofenoles, las metafenilendiaminas, los metadifenoles, los naftoles y los copulantes heterocíclicos, tales como, por ejemplo, los derivados indólicos, los derivados indolínicos, el sesamol y sus derivados, los derivados piridínicos, los derivados pirazolotriazólicos, las pirazolonas, los indazoles, los benzimidazoles, los benzotiazoles, los benzoxazoles, los 1,3-benzodioxoles, las quinolinas y sus sales de adición con un ácido.

Estos copulantes son más particularmente seleccionados entre 2,4-diamino-1-(β -hidroxietiloxi)benceno, 2-metil-5-aminofenol, 5-N-(β -hidroxietil)amino-2-metilfenol, 3-aminofenol, 1,3-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, 2-amino-4-(β -hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)propano, sesamol, 1-amino-2-metoxi-4,5-metilendioxbenceno, α -naftol, 6-hidroxiindol, 4-hidroxiindol, 4-hidroxi-N-metilindol, 6-hidroxiindolina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 1H-3-metil-pirazol-5-ona, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2-amino-3-hidroxipiridina, 3,6-dimetilpirazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, 2,6-dimetilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol y sus sales de adición con un ácido.

Cuando están presentes, estos copulantes representan preferiblemente de un 0,0001 a un 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición (A), y aún más preferiblemente de un 0,005 a un 5% en peso aproximadamente.

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

La composición (A) según la invención puede aún contener, además de los colorantes de oxidación definidos anteriormente, colorantes directos para enriquecer las tonalidades en reflejos. Estos colorantes directos pueden ser entonces especialmente seleccionados entre colorantes nitrados, azoicos o antraquinónicos, neutros, catiónicos o aniónicos, en la proporción ponderal de aproximadamente un 0,001 a un 20% y preferiblemente de un 0,01 a un 10% del peso total de la composición (A).

En la composición lista para su empleo según la invención, la composición (A) y/o la composición (B) pueden además contener más en particular al menos un polímero substantivo catiónico o anfotérico.

Polímeros catiónicos

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

Los polímeros catiónicos utilizables según la presente invención pueden ser seleccionados entre cualquiera de los ya conocidos *per se* como mejoradores de las propiedades cosméticas del cabello, a saber, especialmente, los descritos en la solicitud de patente EP-A-337.354 y en las patentes francesas FR-2.270.846, 2.383.660, 2.598.611, 2.470.596 y 2.519.863.

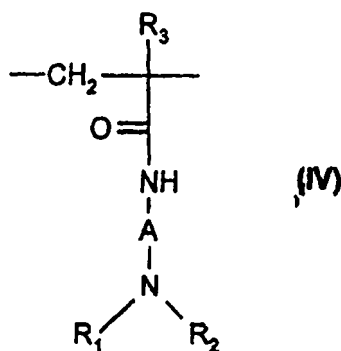
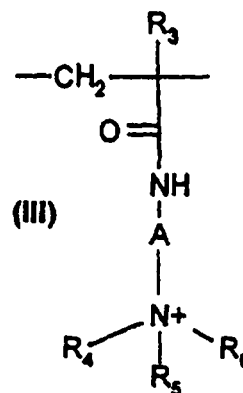
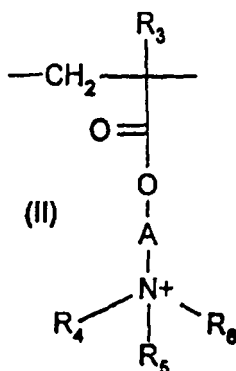
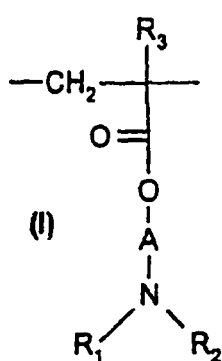
Los polímeros catiónicos preferidos son seleccionados entre los que contienen unidades que llevan grupos amina primaria, secundaria, terciaria y/o cuaternaria y que pueden o bien formar parte de la cadena principal polimérica, o bien ser llevados por un substituyente lateral directamente unido a ésta.

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

Entre los polímeros catiónicos, se pueden citar más en particular los polímeros del tipo poliamina, poliaminoamida y poliamonio cuaternario. Estos son productos conocidos. Están especialmente descritos en las patentes francesas N° 2.505.348 ó 2.542.997. Entre dichos polímeros, se pueden citar:

ES 2 281 334 T3

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



donde:

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

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

R₄, R₅ y R₆, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o un radical bencilo y preferiblemente un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono;

R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y preferiblemente metilo o etilo;

X representa un anión derivado de un ácido mineral u orgánico, tal como un anión metosulfato, o un haluro, tal como cloruro o bromuro.

Los polímeros de la familia (1) pueden contener una o varias unidades derivadas de comonómeros que pueden ser seleccionados entre la familia de las acrilamidas, metacrilamidas, diacetonas acrilamidas, acrilamidas y metacrilamidas substituidas en el nitrógeno por alquilos inferiores (C₁-C₄), ácidos acrílicos o metacrílicos o sus ésteres, vinillactamas tales como vinilpirrolidona o vinilcaprolactama y ésteres vinílicos.

Así, entre los polímeros de la familia (1), se pueden citar:

- los copolímeros de acrilamida y de metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado con el sulfato de dimetilo o con un haluro de dimetilo, tal como el vendido bajo la denominación HERCOFLOC por la sociedad HERCULES;

- los copolímeros de acrilamida y de cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente EP-A-080.976 y vendidos bajo la denominación BINA QUAT P 100 por la sociedad CIBA GEIGY;

- el copolímero de acrilamida y de metosulfato de metacrililoiloxietiltrimetilamonio vendido bajo la denominación RETEN por la sociedad HERCULES;

ES 2 281 334 T3

- los copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato o metacrilato de dialquilaminoalquilo cuaternizados o no, tales como los productos vendidos bajo la denominación "GAFQUAT" por la sociedad ISP, como, por ejemplo, "GAFQUAT 734" o "GAFQUAT 755", o bien los productos denominados "COPOLYMER 845, 958 y 937". Estos polímeros están descritos con detalle en las patentes francesas 2.077.143 y 2.393.573;

5

- los terpolímeros de metacrilato de dimetilamino etilo/vinilcaprolactama/vinilpirrolidona, tales como el producto vendido bajo la denominación GAFFIX VC 713 por la sociedad ISP;

10

- los copolímeros de vinilpirrolidona/metacrilamidopropildimetilamina comercializados especialmente bajo la denominación STYLEZE CC-10 por ISP, y

- los copolímeros de vinilpirrolidona/metacrilamida de dimetilaminopropilo cuaternizados, tales como el producto vendido bajo la denominación "GAFQUAT HS 100" por la sociedad ISP.

15

(2) Los derivados de éteres de celulosa que llevan grupos amonio cuaternario descritos en la patente francesa 1.492.597, y en particular los polímeros comercializados bajo las denominaciones "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) o "LR" (LR 400, LR 30M) por la sociedad Union Carbide Corporation. Estos polímeros están también definidos en el diccionario CTFa como amonios cuaternarios de hidroxietilcelulosa que han reaccionado con un epóxido sustituido por un grupo trimetilamonio.

20

(3) Los derivados de celulosa catiónicos, tales como los copolímeros de celulosa o los derivados de celulosa injertados con un monómero hidrosoluble de amonio cuaternario y descritos especialmente en la patente EE.UU. 4.131.576, tales como las hidroxialquilcelulosas, como las hidroximetil-, hidroxietil- o hidroxipropilcelulosas injertadas especialmente con una sal de metacrililoetiltrimetilamonio, de metacrilimidopropiltrimetilamonio y de dimetildialilamonio.

25

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

30

(4) Los polisacáridos catiónicos descritos, más en particular, en las patentes EE.UU. 3.589.578 y 4.031.307, tales como las gomas de guar que contienen grupos catiónicos trialkilamonio. Se utilizan, por ejemplo, gomas de guar modificadas por una sal (por ejemplo, cloruro) de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio.

Tales productos son comercializados especialmente bajo las denominaciones comerciales JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 o JAGUAR C162 por la sociedad MEYHALL.

35

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

40

(6) Las poliaminoamidas solubles en agua preparadas, en particular, por policondensación de un compuesto ácido con una poliamina; estas poliaminoamidas pueden estar entrecruzadas por una epihalohidrina, un diepóxido, un dianhídrido, un dianhídrido no saturado, un derivado bisinsaturado, una bishalohidrina, un bisazetidinio, una bishaloacildiamina, un bishaluro de alquilo o también por un oligómero resultante de la reacción de un compuesto bifuncional reactivo frente a una bishalohidrina, a un bisazetidinio, a una bishaloacildiamina, a un bishaluro de alquilo, a una epihalohidrina, a un diepóxido o a un derivado bisinsaturado; siendo utilizado el agente entrecruzante en proporciones que van de 0,025 a 0,35 moles por grupo amina de la poliaminoamida; estas poliaminoamidas pueden estar alquiladas o, si llevan una o más funciones de amina terciaria, cuaternizadas. Tales polímeros están especialmente descritos en las patentes francesas 2.252.840 y 2.368.508.

50

(7) Los derivados de poliaminoamidas resultantes de la condensación de polialquilenpoliaminas con ácidos policarboxílicos, seguida de una alquilación con agentes bifuncionales. Se pueden citar, por ejemplo, los polímeros de ácido adípico-dialquilaminohidroxialquildialoilentriamina en los cuales el radical alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono y representa preferiblemente metilo, etilo o propilo. Tales polímeros están especialmente descritos en la patente francesa 1.583.363.

55

Entre estos derivados, se pueden citar más en particular los polímeros de ácido adípico/dimetilaminohidroxipropilo/dietilentriamina vendidos bajo la denominación "Cartaretine F, F4 o F8" por la sociedad Sandoz.

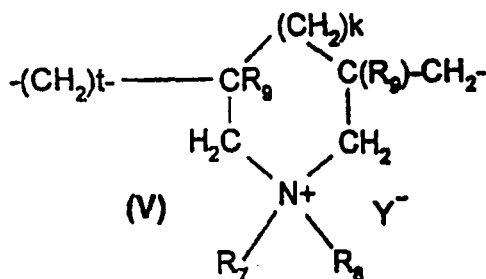
60

(8) Los polímeros obtenidos por reacción de una polialquilenpoliamina que tiene dos grupos amina primaria y al menos un grupo amina secundaria con un ácido dicarboxílico seleccionado entre el ácido diglicólico y los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono. La razón molar entre la polialquilenpoliamina y el ácido dicarboxílico está comprendida entre 0,8:1 y 1,4:1; se hace que la poliamino-amida resultante reaccione con epiclorohidrina en una razón molar de epiclorohidrina con respecto al grupo amina secundaria de la poliaminoamida comprendida entre 0,5:1 y 1,8:1. Tales polímeros están especialmente descritos en las patentes americanas 3.227.615 y 2.961.347.

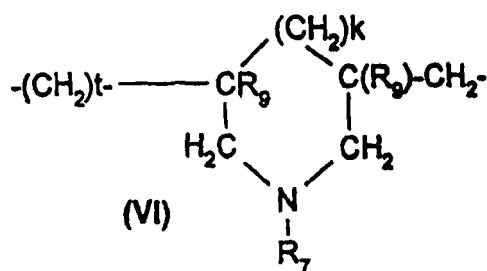
65

Se comercializan polímeros de este tipo, en particular, bajo la denominación "Hercosett 57" por la sociedad Hercules Inc., o bien bajo la denominación "PD 170" o "Delsette 101" por la sociedad Hercules en el caso del copolímero de ácido adípico/epoxipropilo/dietilentriamina.

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

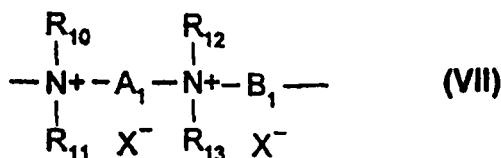


fórmulas en las cuales k y t son iguales a 0 ó 1, siendo la suma k+t igual a 1; R₉ representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo; R₇ y R₈ representan, independientemente el uno del otro, un grupo alquilo de 1 a 22 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo en el cual el



grupo alquilo tiene preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo amidoalquilo inferior (C₁-C₄), o R₇ y R₈ pueden representar junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, grupos heterocíclicos, tales como piperidinilo o morfolinilo; R₇ y R₈ representan independientemente el uno del otro preferiblemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; Y⁻ es un anión tal como bromuro, cloruro, acetato, borato, citrato, tartrato, bisulfato, bisulfito, sulfato o fosfato. Estos polímeros están especialmente descritos en la patente francesa 2.080.759 y en su certificado de adición 2.190.406. Entre los polímeros antes definidos, se pueden citar más en particular el homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio vendido bajo la denominación "Merquat 100" por la sociedad Calgon (y sus homólogos de débil masa molecular media ponderal) y los copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y de acrilamida comercializados bajo la denominación "MERQUAT 550".

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



fórmula (VII) en la cual:

R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃ son idénticos o diferentes y representan radicales alifáticos, alicíclicos o arilalifáticos que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, o radicales hidroxialquilalifáticos inferiores, o bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃, juntos o por separado, constituyen con los átomos de nitrógeno a los cuales están unidos heterociclos que contienen eventualmente un segundo heteroátomo distinto de nitrógeno, o bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃ representan un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, substituido por un grupo nitrilo, éster, acilo, amida o -CO-O-R₁₄-D o -CO-NH-R₁₄-D, donde R₁₄ es un alquileo y D un grupo amonio cuaternario;

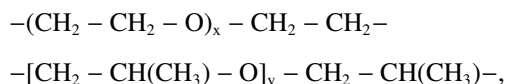
ES 2 281 334 T3

A₁ y B₁ representan grupos polimetilénicos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, que pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados y que pueden contener, unidos a la cadena principal o intercalados en ella, uno o varios anillos aromáticos, o uno o varios átomos de oxígeno o de azufre, o grupos sulfóxido, sulfona, disulfuro, amino, alquilamino, hidroxilo, amonio cuaternario, ureido, amida o éster, y

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

A₁, R₁₀ y R₁₂ pueden formar con los dos átomos de nitrógeno a los cuales están unidos un anillo piperazínico; además, si A₁ representa un radical alquileo o hidroxialquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado, B₁ puede también representar un grupo -(CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n- en donde D representa:

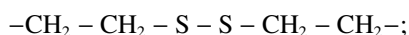
a) un resto de glicol de fórmula: -O-Z-O-, donde Z representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado o un grupo que responde a una de las fórmulas siguientes:



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

b) un resto de diamina bissecundaria, tal como un derivado de piperazina;

c) un resto de diamina bisprimaria de fórmula: -NH-Y-NH-, donde Y representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, o bien el radical bivalente



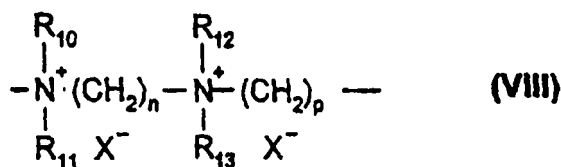
d) un grupo ureileno de fórmula: -NH-CO-NH-.

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

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

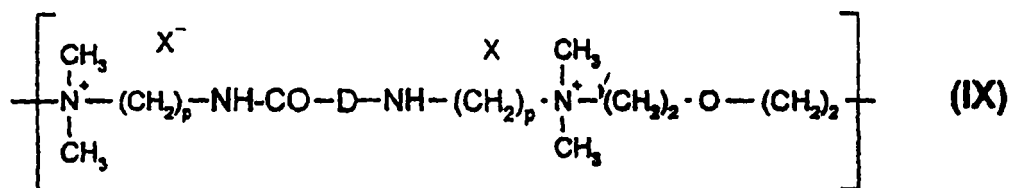
Se describen polímeros de este tipo especialmente en las patentes francesas 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 y 2.413.907 y en las patentes EE.UU. 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 y 4.027.020.

Se pueden utilizar, más en particular, los polímeros que están constituidos por unidades recurrentes que responden a la siguiente fórmula (VIII):



donde R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente; n y p son números enteros que varían entre 2 y 20 aproximadamente y X⁻ es un anión derivado de un ácido mineral u orgánico.

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



donde p representa un número entero de 1 a 6 aproximadamente; D puede ser nulo o puede representar un grupo -(CH₂)_r-CO-, donde r representa un número igual a 4 ó 7, y X⁻ es un anión.

ES 2 281 334 T3

Tales polímeros pueden ser preparados según los procedimientos descritos en las patentes EE.UU. N° 4.157.388, 4.702.906 y 4.719.282. Están especialmente descritos en la solicitud de patente EP-A-122.324.

Entre ellos, se pueden citar, por ejemplo, los productos "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" y "Mirapol 175" vendidos por la sociedad Miranol.

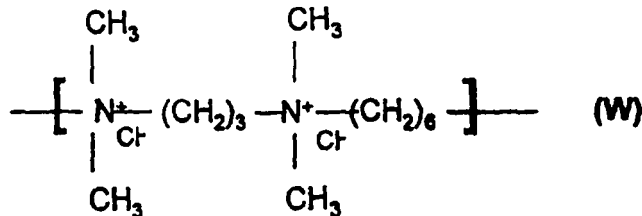
(12) Los polímeros cuaternarios de vinilpirrolidona y de vinilimidazol, tales como, por ejemplo, los productos comercializados bajo las denominaciones Luviquat FC 905, FC 550 y FC 370 por la sociedad B.A.S.F.

(13) Las poliaminas como el Polyquart H vendido por HENKEL, al que se hace referencia bajo el nombre de "POLYETHYLENEGLYCOL(15) TALLOW POLYAMINE" en el diccionario CTFA.

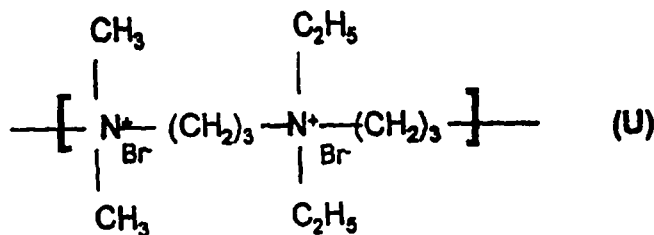
(14) Los polímeros entrecruzados de sales de metacrililoiloxialquil(C₁-C₄)trialquil(C₁-C₄)amonio, tales como los polímeros obtenidos por homopolimerización de dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado por cloruro de metilo, o por copolimerización de acrilamida con dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado por cloruro de metilo, yendo seguida la homo- o la copolimerización de un entrecruzamiento por medio de un compuesto con insaturación olefínica, en particular la metilenbisacrilamida. Se puede utilizar más en particular un copolímero entrecruzado de acrilamida/cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio (20/80 en peso) en forma de dispersión que contiene un 50% en peso de dicho copolímero en aceite mineral. Esta dispersión está comercializada bajo la denominación de "SALCARE® SC 92" por la Sociedad ALLIED COLLOIDS. Se puede utilizar también un homopolímero entrecruzado de cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio que contiene aproximadamente un 50% en peso del homopolímero en aceite mineral o en un éster líquido. Estas dispersiones están comercializadas bajo las denominaciones de "SALCARE® SC 95" y "SALCARE® SC 96" por la Sociedad ALLIED COLLOIDS.

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

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



y especialmente aquéllos cuyo peso molecular, determinado por cromatografía por permeación de gel, está comprendido entre 9.500 y 9.900;



y especialmente aquéllos cuyo peso molecular, determinado por cromatografía por permeación de gel, es de aproximadamente 1.200.

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

65 *Polímeros anfotéricos*

Los polímeros anfotéricos utilizables conforme a la presente invención pueden ser seleccionados entre los polímeros que llevan unidades K y M repartidas estadísticamente en la cadena polimérica, donde K representa una unidad

ES 2 281 334 T3

derivada de un monómero que tiene al menos un átomo de nitrógeno básico y M representa una unidad derivada de un monómero ácido que tiene uno o varios grupos carboxílicos o sulfónicos, o bien K y M pueden representar grupos derivados de monómeros zwitteriónicos de carboxibetaínas o de sulfobetaínas; K y M pueden también representar una cadena polimérica catiónica que tiene grupos amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria, en donde al menos uno de los grupos amina lleva un grupo carboxílico o sulfónico unido por medio de un radical hidrocarbonado, o bien K y M forman parte de una cadena de un polímero con unidad etilen- α,β -dicarboxílica, donde se ha hecho reaccionar a uno de los grupos carboxílicos con una poliamina que lleva uno o varios grupos amina primaria o secundaria.

Los polímeros anfotéricos que responden a la definición dada anteriormente más particularmente preferidos son seleccionados entre los polímeros siguientes:

(1) Los polímeros resultantes de la copolimerización de un monómero derivado de un compuesto vinílico que lleva un grupo carboxílico, tal como, más en particular, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o ácido alfa-cloroacrílico, y un monómero básico derivado de un compuesto vinílico substituido que contiene al menos un átomo básico, tal como, más en particular, el dialquilaminoalquilmetacrilato y acrilato y la dialquilaminoalquilmetacrilamida y acrilamida. Tales compuestos están descritos en la solicitud americana N° 3.836.537. Se puede citar igualmente el copolímero de acrilato de sodio/cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, vendido bajo la denominación POLY-QUART KE 3033 por la Sociedad HENKEL.

El compuesto vinílico puede ser también una sal de dialquildialilamonio, tal como cloruro de dimetildialilamonio. Los copolímeros de ácido acrílico y de este último monómero son propuestos bajo las denominaciones MERQUAT 280, MERQUAT 295 y MERQUAT PLUS 3330 por la sociedad CALGON.

(2) Los polímeros que tienen unidades derivadas de:

a) al menos un monómero seleccionado entre acrilamidas o metacrilamidas substituidas en el nitrógeno por un radical alquilo;

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

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

Las acrilamidas o metacrilamidas N-substituidas más particularmente preferidas según la invención son los grupos cuyos radicales alquilo contienen de 2 a 12 átomos de carbono y, más en particular, N-etilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-terc-octil-acrilamida, N-octil-acrilamida, N-decilacrilamida y N-dodecilacrilamida, así como las metacrilamidas correspondientes.

Los comonómeros ácidos son seleccionados más particularmente entre los ácidos acrílico, metacrílico, crotónico, itacónico, maleico y fumárico, así como los monoésteres de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono de los ácidos o de los anhídridos maleico o fumárico.

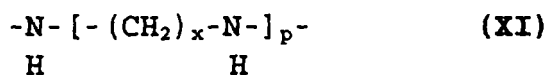
Los comonómeros básicos preferidos son metacrilatos de aminoetilo, de butilaminoetilo, de N,N'-dimetilaminoetilo y de N-terc-butilaminoetilo. Se utilizan, en particular, los copolímeros cuya denominación CTFA (4ª Ed., 1991) es Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl-methacrylate copolymer, tales como los productos vendidos bajo la denominación AMPHOMER o LOVOCRYL 47 por la sociedad NATIONAL STARCH.

(3) Las poliaminoamidas entrecruzadas y alcoiladas parcial o totalmente derivadas de poliaminoamidas de fórmula general:



donde R_{19} representa un radical divalente derivado de un ácido dicarboxílico saturado, de un ácido alifático mono- o dicarboxílico con doble enlace etilénico, de un éster de un alcohol inferior de 1 a 6 átomos de carbono de estos ácidos o de un radical derivado de la adición de uno cualquiera de dichos ácidos con una amina bisprimaria o bissecundaria, y Z representa un radical de una polialquilenpoliamina bisprimaria o mono- o bissecundaria y preferiblemente representa:

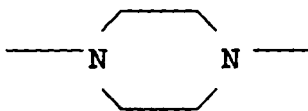
a) en proporciones de un 60 a un 100% molar, el radical



donde $x=2$ y $p=2$ ó 3 , o bien $x=3$ y $p=2$,

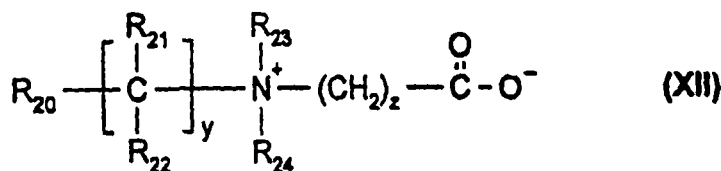
derivando este radical de dietilentriamina, de trietilentetraamina o de dipropilentiamina;

b) en proporciones de un 0 a un 40% molar, el radical (XI) anterior, donde $x=2$ y $p=1$ y que deriva de etilendiamina, o el radical derivado de piperazina:



c) en proporciones de un 0 a un 20% molar, el radical $-NH-(CH_2)_6-NH-$ derivado de hexametildiamina, estando entrecruzadas estas poliaminoaminas por adición de un agente entrecruzante bifuncional seleccionado entre epihalohidrinas, diepóxidos, dianhídridos o derivados bis-insaturados, por medio de 0,025 a 0,35 moles de agente entrecruzante por grupo amina de la poliaminoamida y alquiladas por acción del ácido acrílico, del ácido cloro- acético o de una alcanosultona o de sus sales. Los ácidos carboxílicos saturados son seleccionados preferiblemente entre ácidos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, tales como ácido adípico, 2,2,4-trimetiladípico y 2,4,4-trimetiladípico, tereftálico, ácidos con doble unión etilénica, como, por ejemplo, ácido acrílico, metacrílico e itacónico. Las alcanosultonas utilizadas en la alquilación son preferiblemente la propano- o la butanosultona; las sales de los agentes de alquilación son preferiblemente las sales de sodio o de potasio.

(4) Polímeros que llevan unidades zwitteriónicas de fórmula:

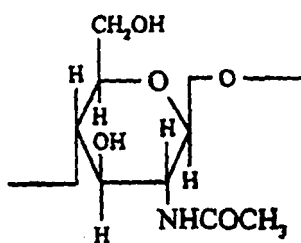


donde R_{20} representa un grupo insaturado polimerizable, tal como un grupo acrilato, metacrilato, acrilamida o metacrilamida, y z representa un número entero de 1 a 3; R_{21} y R_{22} representan un átomo de hidrógeno, metilo, etilo o propilo; R_{23} y R_{24} representan un átomo de hidrógeno o un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

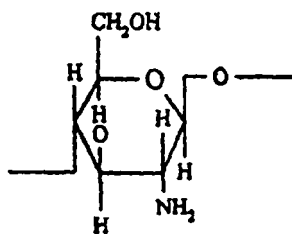
Los polímeros que contienen tales unidades pueden también llevar unidades derivadas de monómeros no zwitteriónicos, tales como acrilato o metacrilato de dimetil- o dietilaminoetilo, o alquilacrilatos o -metacrilatos, acrilamidas o metacrilamidas o acetato de vinilo.

A modo de ejemplo, se puede citar el copolímero de metacrilato de metilo/dimetilcarboximetilamonio-etilmetacrilato de metilo, tal como el producto vendido bajo la denominación DIAFORMER Z301 por la sociedad SANDOZ.

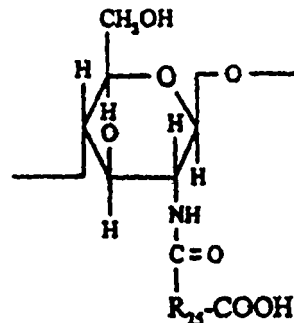
(5) Polímeros derivados del quitosano que llevan unidades monoméricas que responden a las fórmulas (XIII), (XIV) o (XV) siguientes:



(XIII)

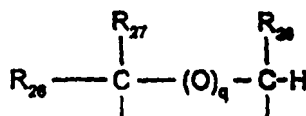


(XIV)



(XV)

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



5

donde

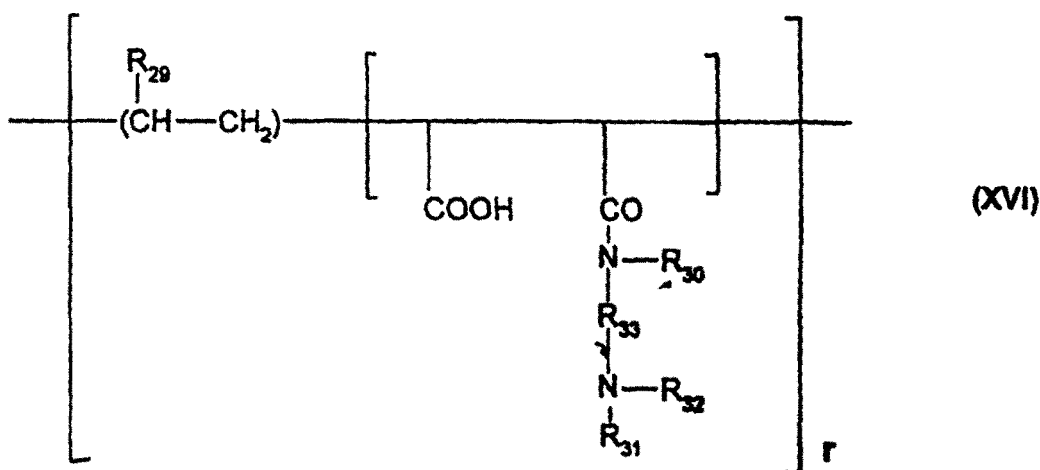
si $q=0$, R_{26} , R_{27} y R_{28} , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un resto metilo, hidroxilo, acetoxi o amino, un resto monoalquilamina o un resto dialquilamina eventualmente interrumpidos por uno o varios átomos de nitrógeno y/o eventualmente substituidos por uno o varios grupos amina, hidroxilo, carboxilo, alquiltío o sulfónico o un resto alquiltío cuyo grupo alquilo lleva un resto amino, siendo al menos uno de los radicales R_{26} , R_{27} y R_{28} en este caso un átomo de hidrógeno;

o, si $q=1$, R_{26} , R_{27} y R_{28} representan cada uno un átomo de hidrógeno, así como las sales formadas por estos compuestos con bases o ácidos.

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

(7) Polímeros que responden a la fórmula general (XVI), tales como los descritos, por ejemplo, en la patente francesa 1.400.366:

25



30

35

40

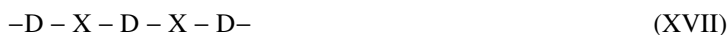
donde R_{29} representa un átomo de hidrógeno, un radical CH_3O , CH_3CH_2O o fenilo; R_{30} representa hidrógeno o un radical alquilo inferior, tal como metilo o etilo; R_{31} representa hidrógeno o un radical alquilo inferior, tal como metilo o etilo; R_{32} representa un radical alquilo inferior, tal como metilo o etilo, o un radical que responde a la fórmula $-R_{33}-N(R_{31})_2$, donde R_{33} representa un grupo $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$ o $-CH_2-CH(CH_3)-$, teniendo R_{31} los significados antes descritos, así como los homólogos superiores de estos radicales y que contienen hasta 6 átomos de carbono.

45

(8) Polímeros anfotéricos del tipo -D-X-D-X- seleccionados entre:

50

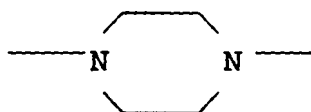
a) los polímeros obtenidos por acción del ácido cloroacético o del cloroacetato de sodio sobre los compuestos que llevan al menos una unidad de fórmula:



55

donde D representa un radical

60



65

y X representa el símbolo E o E'; E y E', idénticos o diferentes, representan un radical bivalente, que es un radical alquilenlo de cadena lineal o ramificada de hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, no substituida o substituida por grupos hidroxilo, y que puede llevar además átomos de oxígeno, de nitrógeno o de azufre o de 1 a 3 anillos aromáticos y/o heterocíclicos, estando presentes los átomos de oxígeno, de nitrógeno y de azufre en forma de grupos éter, tioéter, sulfóxido, sulfona, sulfonio, alquilamina, alquenilamina, grupos hidroxilo, bencilamina, óxido de amina, amonio cuaternario, amida, imida, alcohol, éster y/o uretano;

ES 2 281 334 T3

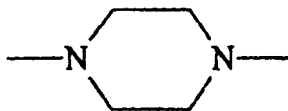
b) los polímeros de fórmula:



5

donde D representa un radical

10



15

y X representa el símbolo E o E' y al menos una vez E', teniendo E el significado indicado anteriormente y siendo E' un radical bivalente que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada de hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, substituido o no por uno o varios grupos hidroxilo, y que lleva uno o varios átomos de nitrógeno, estando substituido el átomo de nitrógeno por una cadena de alquilo interrumpida eventualmente por un átomo de oxígeno y que lleva obligatoriamente una o varias funciones carboxilo o una o varias funciones hidroxilo y betainizadas por reacción con ácido cloroacético o cloroacetato de sodio.

20

(9) Copolímeros de éter alquil(C₁-C₅)vinílico/anhídrido maleico modificado parcialmente por semiamidación con una N,N-dialquilaminoalquilamina, tal como la N,N-dimetilaminopropilamina, o por semiesterificación con una N,N-dialcanolamina. Estos copolímeros pueden también llevar otros comonómeros vinílicos, tales como la vinilcaprolactama.

25

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

30

Según la invención, el o los polímeros anfotéricos pueden representar de un 0,01% a un 10% en peso, preferiblemente de un 0,05% a un 5% en peso y aún más preferiblemente de un 0,1 a un 3% en peso con respecto al peso total de la composición lista para su empleo.

Tensioactivos

35

La composición lista para su empleo según la invención incluye preferiblemente en la composición colorante (A) y/o en la composición oxidante (B) uno o varios tensioactivos.

40

El o los tensioactivos pueden ser indiferentemente seleccionados, solos o en mezclas, en el seno de los tensioactivos aniónicos, anfotéricos, no iónicos, zwitteriónicos y catiónicos.

45

Los tensioactivos que convienen para la puesta en práctica de la presente invención son especialmente los siguientes:

50

(i) *Tensioactivo(s) aniónico(s)*

55

A modo de ejemplo de tensioactivos aniónicos utilizables, solos o en mezclas, en el marco de la presente invención, se pueden citar, en particular (lista no limitativa), las sales (en particular, las sales alcalinas, especialmente de sodio, las sales de amonio, las sales de aminas, las sales de aminoalcoholes o las sales de magnesio) de los compuestos siguientes: alquilsulfatos, alquil éter sulfatos, alquilamido éster sulfatos, alquil-aril poliéter sulfatos, monoglicérido sulfatos; alquilsulfonatos, alquilfosfatos, alquilamidassulfonatos, alquilarilsulfonatos, α -olefinasulfonatos, parafinasulfonatos; alquil(C₆-C₂₄)sulfosuccinatos, alquil(C₆-C₂₄) éter sulfosuccinatos, alquil(C₆-C₂₄)amidassulfosuccinatos; alquil(C₆-C₂₄)sulfoacetatos; acil(C₆-C₂₄)sarcosinatos y acil-(C₆-C₂₄)glutamatos. Se pueden utilizar igualmente los ésteres de alquil(C₆-C₂₄)poliglicósidos carboxílicos, tales como los alquilglucósido citratos, los alquilpoliglicósido tartratos y los alquilpoliglicósido sulfosuccinatos; alquilsulfosuccinamatos; acilisetionatos y N-aciltauratos, teniendo el radical alquilo o acilo de todos estos diferentes compuestos preferiblemente de 12 a 20 átomos de carbono y representando el radical arilo preferiblemente un grupo fenilo o bencilo. Entre los tensioactivos aniónicos aún utilizables, se pueden citar también las sales de ácidos grasos, tales como las sales de los ácidos oleico, ricinoleico, palmítico, esteárico, ácidos de aceite de copra o de aceite de copra hidrogenado, y acil-lactilatos cuyo radical acilo tiene de 8 a 20 átomos de carbono. Se pueden utilizar también los ácidos de alquil-D-galactósido urónicos y sus sales, los ácidos alquil(C₆-C₂₄) éter carboxílicos polioxilalquilenados, los ácidos alquil(C₆-C₂₄)aril éter carboxílicos polioxilalquilenados, los ácidos alquil(C₆-C₂₄)amido éter carboxílicos poli-oxialquilenados y sus sales, en particular los que llevan de 2 a 50 grupos óxido de alquileo, en particular de etileno, y sus mezclas.

60

65

(ii) *Tensioactivo(s) no iónico(s)*

Los agentes tensioactivos no iónicos son, también ellos, compuestos bien conocidos *per se* (véase especialmente en este contexto "Handbook of Surfactants", de M.R. PORTER, ediciones Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp. 116-178) y su naturaleza no es crítica dentro del marco de la presente invención. Así, pueden ser especialmente

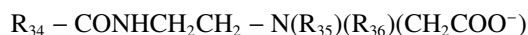
ES 2 281 334 T3

elegidos entre (lista no limitativa) alcoholes, alfa-dioles y alquilfenoles polietoxilados o polipropoxilados, que tienen una cadena grasa de, por ejemplo, 8 a 18 átomos de carbono, pudiendo ir el número de grupos óxido de etileno u óxido de propileno especialmente de 2 a 50. También se pueden citar los copolímeros de óxido de etileno y de propileno, los condensados de óxido de etileno y de propileno sobre alcoholes grasos, las amidas grasas polietoxiladas preferiblemente con 2 a 30 moles de óxido de etileno, las amidas grasas poligliceroladas con una media de 1 a 5 grupos glicerol y, en particular, de 1,5 a 4, las aminas grasas polietoxiladas preferiblemente con 2 a 30 moles de óxido de etileno, los ésteres de ácidos grasos del sorbitán oxietilenados con 2 a 30 moles de óxido de etileno, los ésteres de ácidos grasos de la sacarosa, los ésteres de ácidos grasos del polietilenglicol, los alquilpoliglicósidos, los derivados de N-alquilglucamina, los óxidos de aminas tales como los óxidos de alquil(C₁₀-C₁₄)aminas o los óxidos de N-acilaminopropilmorfolina. Se observará que los alquilpoliglicósidos constituyen tensioactivos no iónicos que entran particularmente bien en el marco de la presente invención.

(iii) Tensioactivo(s) anfotérico(s) o zwitteriónico(s)

Los agentes tensioactivos anfotéricos o zwitteriónicos, cuya naturaleza no es crítica en el marco de la presente invención, pueden ser especialmente (lista no limitativa) derivados de aminas secundarias o terciarias alifáticas, donde el radical alifático es una cadena lineal o ramificada de 8 a 18 átomos de carbono y que contiene al menos un grupo aniónico hidrosolubilizante (por ejemplo, carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato); se pueden citar aún las alquil(C₈-C₂₀)betaínas, las sulfobetaínas, las alquil(C₈-C₂₀)amidoalquil(C₁-C₆)betaínas o las alquil(C₈-C₂₀)amidoalquil(C₁-C₆)sulfobetaínas.

Entre los derivados de aminas, se pueden citar los productos vendidos bajo la denominación MIRANOL, tales como los descritos en las patentes US-2.528.378 y US-2.781.354 y clasificados en el diccionario CTFA, 3ª edición, 1982, bajo las denominaciones Amphocarboxyglycinates y Amphocarboxypropionates, de estructuras respectivas:



donde: R₃₄ representa un radical alquilo de un ácido R₃₄-COOH presente en el aceite de copra hidrolizado, o un radical heptilo, nonilo o undecilo; R₃₅ representa un grupo beta-hidroxietilo, y R₃₆ un grupo carboximetilo, y



donde:

B representa -CH₂CH₂OX'; C representa -(CH₂)_zY', siendo z = 1 ó 2;

X' representa el grupo -CH₂CH₂-COOH o un átomo de hidrógeno;

Y' representa -COOH o el radical -CH₂-CHOH-SO₃H;

R₃₄' representa un radical alquilo de un ácido R₃₇-COOH presente en el aceite de copra o en el aceite de lino hidrolizado, un radical alquilo, especialmente C₇, C₉, C₁₁ o C₁₃, un radical alquilo C₁₇ y su forma iso o un radical C₁₇ insaturado.

Estos compuestos están clasificados en el diccionario CTFA, 5ª edición, 1993, bajo las denominaciones *Disodium Cocoamphodiacetate*, *Disodium Lauroamphodiacetate*, *Disodium Caprylamphodiacetate*, *Disodium Capryloamphodiacetate*, *Disodium Cocoamphodipropionate*, *Disodium Lauroamphodipropionate*, *Disodium Caprylamphodipropionate*, *Disodium Capryloamphodipropionate*, *Lauroamphodipropionic Acid* y *Cocoamphodipropionic Acid*.

A título de ejemplo, se pueden citar el cocoamphodiacetate comercializado bajo la denominación comercial MIRANOL® C2M concentrado por la sociedad RHODIA CHIMIE.

(iv) Tensioactivos catiónicos

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

En la composición lista para su empleo según la invención, la composición colorante (A) contiene preferiblemente uno o varios tensioactivos no iónicos.

Las cantidades de agentes tensioactivos presentes en la composición lista para su empleo según la invención pueden variar entre un 0,01 y un 40% y preferiblemente entre un 0,1 y un 30% del peso total de la composición lista para su empleo.

ES 2 281 334 T3

La composición lista para su empleo según la invención puede también contener en la composición colorante (A) y/o la composición oxidante (B) otros agentes de ajuste de la reología, tales como espesantes celulósicos (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa...), goma de guar y sus derivados (hidroxipropilguar...), gomas de origen microbiano (goma de xantano, goma de escleroglucano...) y espesantes sintéticos, tales como los homopolímeros entrecruzados de ácido acrílico o de ácido acrilamidopropanosulfónico, que no poseen una cadena grasa.

Estos espesantes adicionales pueden representar de un 0,01% a un 10% en peso del peso total de la composición lista para su empleo.

El medio de la composición apropiado para la tinción es preferiblemente un medio acuoso constituido por agua y puede ventajosamente contener solventes orgánicos aceptables en el plano cosmético, entre ellos, más en particular, alcoholes tales como alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol bencílico y alcohol feniletílico, o glicoles o éteres de glicol, tales como, por ejemplo, los éteres monometílico, monoetílico y monobutílico de etilenglicol, el propilenglicol o sus éteres, tales como, por ejemplo, el éter monometílico de propilenglicol, el butilenglicol y el dipropilenglicol, así como los éteres alquílicos de dietilenglicol, como, por ejemplo, el éter monoetílico o el éter monobutílico del dietilenglicol, en concentraciones comprendidas entre aproximadamente el 0,5 y el 20% y preferiblemente entre aproximadamente el 2 y el 10%, en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición según la invención puede contener también una cantidad eficaz de otros agentes, por lo demás conocidos con anterioridad en coloración de oxidación, tales como diversos adyuvantes habituales, como secuestrantes tales como el EDTA y el ácido etidróico; filtros UV; ceras; siliconas volátiles o no, cíclicas o lineales o ramificadas, organomodificadas (especialmente por grupos amina) o no; conservantes; ceramidas, pseudoceramidas; aceites vegetales, minerales o de síntesis; vitaminas o provitaminas, como el pantenol; opacificantes; etc.

Dicha composición puede contener también agentes reductores o antioxidantes. Éstos pueden ser seleccionados, en particular, entre sulfito de sodio, ácido tioglicólico, ácido tioláctico, bisulfito de sodio, ácido deshidroascórbico, hidroquinona, 2-metilhidroquinona, terc-butilhidroquinona y ácido homogentísico, y están entonces generalmente presentes en cantidades que van aproximadamente de un 0,05 a un 3% en peso, preferiblemente de un 0,05 a un 1,5% en peso con respecto al peso total de la composición (A).

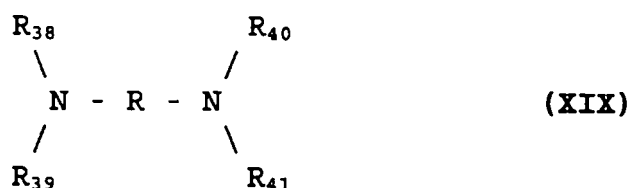
La composición (A) según la invención puede contener también uno o varios alcoholes grasos de a lo sumo veinte átomos de carbono, siendo introducidos estos alcoholes grasos en forma pura o de mezcla. Se pueden citar entre ellos más particularmente los alcoholes láurico, cetílico, estearílico, oleico y sus mezclas. Estos alcoholes grasos adicionales pueden representar de un 0,001 a un 20% en peso aproximadamente del peso total de la composición (A).

Bien entendido, el experto en la técnica velará por seleccionar el o los eventuales compuestos complementarios antes mencionados de forma tal que no se alteren, o que no se alteren substancialmente, las propiedades ventajosas ligadas intrínsecamente a la composición lista para su empleo según la invención por la o las asociaciones contempladas.

En la composición oxidante (B), el agente oxidante es seleccionado preferiblemente entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos o ferricianuros de metales alcalinos y persales tales como los perboratos y los persulfatos. La utilización del peróxido de hidrógeno es particularmente preferida. Este agente oxidante está ventajosamente constituido por una solución de agua oxigenada cuyo título puede variar, más particularmente, entre aproximadamente 1 y 40 volúmenes y aún más preferiblemente entre aproximadamente 5 y 40.

El pH de la composición colorante (A) o de la composición lista para su empleo y aplicada a las fibras queratínicas [composición resultante de la mezcla de la composición tintórea (A) y de la composición oxidante (B)] está generalmente comprendido entre los valores 4 y 12. Está preferiblemente comprendido entre 6 y 11 y puede ser ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes bien conocidos en el estado de la técnica de tinción de fibras queratínicas.

Entre los agentes alcalinizantes se pueden citar, a modo de ejemplo, amoníaco, carbonatos alcalinos, alcanolaminas tales como mono-, di- y trietanolaminas, así como sus derivados, hidroxialquilaminas y etilendiaminas oxietilenadas y/u oxipropilenadas, hidróxidos de sodio o de potasio y compuestos de la siguiente fórmula (XIX):



donde R es un resto de propileno eventualmente substituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₄; R₃₈, R₃₉, R₄₀ y R₄₁, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.

ES 2 281 334 T3

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

5 El procedimiento de tinción según la invención consiste en aplicar la composición lista para su empleo, preparada extemporáneamente en el momento de su empleo a partir de las composiciones (A) y (B) antes descritas, a las fibras queratínicas secas o húmedas y en dejarla actuar durante un tiempo de reposo variable, preferiblemente, entre 1 y 60 minutos aproximadamente, y más preferiblemente entre 10 y 45 minutos aproximadamente, en aclarar las fibras, en lavarlas luego eventualmente con champú, en aclararlas después de nuevo y en secarlas.

10 Una variante de este procedimiento consiste en tomar una composición A' que contiene al menos un colorante de oxidación y al menos un alcohol graso de más de veinte átomos de carbono, pero sin polímero espesante de cadena grasa, y una composición A'' que contiene al menos un polímero espesante de cadena grasa y en mezclar en el momento de su empleo las composiciones A' y A'' con la composición B, aplicar luego y dejar actuar la mezcla como en el caso
15 precedente.

A continuación, se indican ejemplos concretos que ilustran la invención sin por ello presentar un carácter limitativo.

Ejemplos

20 Se prepararon las composiciones siguientes:

Composición oxidante

25	Alcohol graso		2,3 g
	Alcohol graso oxietilenado		0,6 g
30	Amida grasa		0,9 g
	Glicerina		0,5 g
	Peróxido de hidrógeno		7,5 g
35	Perfume		c.s.
	Agua desmineralizada	c.s.p.	100 g

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

ES 2 281 334 T3

Composición colorante

	(expresada en gramos)	
5	Mezcla de alcoholes lineales C18 a C24 [C18/C20/C22/C24, 7/58/30/6, contenido en alcoholes >95%] (NAFOL 20-22)	3
10	Mezcla de alcoholes lineales C18 a C24 [C18/C20/C22/C24, 7/58/30/6, contenido en alcoholes >95%] oxietilenados con 30 OE (NAFO-LOX 20-22 con 30 OE)	1,35
15	Alcohol estearílico oxietilenado con 2 OE	4
20	Alcohol estearílico oxietilenado con 21 OE	2
	Ácido oleico	2,6
25	Diestearato de glicol	2
	Propilenglicol	5
	Monoisopropanolamida de ácidos de copra	2
30	Aculyn 44, vendido por la sociedad ROHM & HAAS	1,4 MA*
	Ácido poliacrílico entrecruzado	0,6
35	Polímero catiónico de fórmula (W)	3 MA*
	Merquat 100, vendido por la sociedad CALGON	0,4 MA*
	Reductores	0,7
40	Secuestrantes	0,2
	1,3-Dihidroxibenceno (resorcinol)	0,6
	1,4-Diaminobenceno	0,5
45	1-Hidroxi-3-aminobenceno	0,1
	1-Hidroxi-2-aminobenceno	0,05
50	1-Hidroxi-4-aminobenceno	0,09
	6-Hidroxibenzomorfolina	0,017
55	1-β-Hidroxietiloxi-2,4-diaminobenceno, di-clorhidrato	0,039
	Éter monobutílico de propilenglicol	2,5
	Monoetanolamina pura	1,06
60	Amoníaco (al 20,5% en amoníaco)	11,1
	Agua csp	100
65	MA* = Materia activa	

ES 2 281 334 T3

Se mezcló la composición colorante en el momento de su empleo en un tazón de plástico y durante 2 minutos con la composición oxidante dada anteriormente a razón de 1 parte de composición colorante por 1,5 partes de composición oxidante.

5 Se aplicó la mezcla obtenida sobre mechones de cabellos naturales con un 90% de blancos y se dejó reposar durante 30 minutos.

10 Se aclararon entonces los mechones con agua, se lavaron con champú, se aclararon de nuevo con agua, se secaron después y se desenredaron.

Los cabellos se tiñeron entonces en una tonalidad castaña clara potente.

15 Se obtuvieron resultados del mismo tipo substituyendo en el ejemplo anterior el Aculyn 44 por un 0,5% de MA de Quatrisoft LM 200, vendido por la sociedad AMERCHOL, o por un 0,5% de MA de Pure Thix HH, vendido por la sociedad SUD CHEMIE.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 281 334 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Composición lista para su empleo para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, **caracterizada** por ser obtenida por mezcla de una composición (A) y de una composición (B) que contiene al menos un agente oxidante, conteniendo la composición (A) en un medio apropiado para la tinción:

* al menos un colorante de oxidación;

10 * al menos un polímero espesante no iónico, catiónico o aniónico que lleva al menos una cadena grasa, cuyo polímero aniónico:

- contiene al menos una unidad hidrófila y al menos una unidad éter de alilo de cadena grasa; o

15 - corresponde a un terpolímero de anhídrido maleico/ α -olefina C₃₀-C₃₈/maleato de alquilo; o

- corresponde a un terpolímero acrílico que incluye:

20 (a) aproximadamente un 20 a un 70% en peso de un ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica;

(b) aproximadamente un 20 a un 80% en peso de un monómero con insaturación α,β -monoetilénica no tensioactivo diferente de (a);

25 (c) aproximadamente un 0,5 a un 60% en peso de un monouretano no iónico producto de la reacción de un tensioactivo monohídrico con un monoisocianato con insaturación monoetilénica; o

30 - corresponde a un copolímero de un ácido carboxílico con insaturación α,β -mono-etilénica y de un éster de ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica y de alcohol graso oxialquilenado; y

* al menos un alcohol graso que tiene más de veinte átomos de carbono;

35 incluyendo la composición (B) al menos un agente oxidante seleccionado entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos o ferricianuros de metales alcalinos y las persales.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** por ser el alcohol lineal que tiene más de veinte átomos de carbono lineal o ramificado, saturado o insaturado.

40 3. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** por ser el alcohol graso el alcohol behénico o el alcohol erúcico.

45 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** por ser el alcohol graso una mezcla de alcoholes grasos que contiene al menos un 30% de alcoholes grasos que tienen más de veinte átomos de carbono.

50 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** por representar el o los alcoholes grasos que tienen más de veinte átomos de carbono en peso de un 0,01 a un 30%, preferiblemente de un 0,05 a un 20% y más preferiblemente de un 0,1 a un 15% del peso total de la composición (A).

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por ser la unidad hidrófila un monómero aniónico insaturado etilénico y preferiblemente un ácido carboxílico vínfilico.

55 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por ser la unidad éter de alilo con cadena grasa un monómero de la fórmula (I) siguiente:



60 donde R' es H o CH₃; B es etilenoxi; n es cero o representa un número entero de 1 a 100; R es un radical hidrocarbonado seleccionado entre los radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo o cicloalquilo de 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 24 y más particularmente aún de 12 a 18 átomos de carbono.

65 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por seleccionar el polímero espesante no iónico de cadena grasa entre el grupo formado por:

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

(2) los hidroxipropilguares modificados por grupos que llevan al menos una cadena grasa C₁₀-C₃₀;

ES 2 281 334 T3

(3) los poliuretano poliéteres que llevan en su cadena a la vez secuencias hidrófilas de naturaleza polioxietilenada y secuencias hidrófobas que son cadenas alifáticas solas y/o cadenas cicloalifáticas y/o aromáticas;

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

(5) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilo C_1-C_6 y de monómeros anfífilicos que llevan al menos una cadena grasa;

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

(7) los polímeros con esqueleto de éter aminoplástico que llevan al menos una cadena grasa.

9. Composición según la reivindicación 8, **caracterizada** por llevar el poliéter poliuretano al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas de C_6 a C_{30} átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, siendo las cadenas hidrocarbonadas cadenas pendientes o cadenas en el extremo de la secuencia hidrófila.

10. Composición según la reivindicación 8, **caracterizada** por poder estar el poliéter poliuretano multise secuenciado, en particular en forma de bloques.

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por ser el polímero espesante catiónico de cadena grasa un derivado de celulosa cuaternizada o un poliacrilato con grupos laterales aminados no cíclicos.

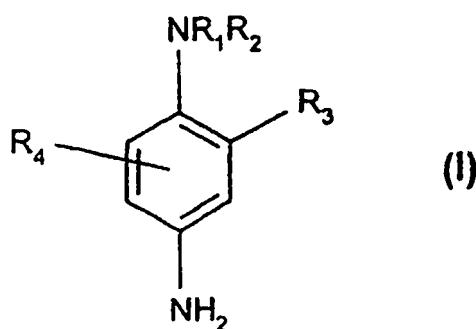
12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** por estar presentes el o los polímeros espesantes de cadena grasa a razón de un 0,01 a un 10% en peso y preferiblemente de un 0,1 a un 5% en peso del peso total de la composición (A).

13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por seleccionar el colorante de oxidación entre las bases de oxidación y los copulantes.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por contener la composición (A) al menos una base de oxidación.

15. Composición según las reivindicaciones 13 ó 14, **caracterizada** por seleccionar las bases de oxidación entre las orto- o parafenilendiaminas, las bases dobles, los orto- o paraaminofenoles y las bases heterocíclicas, así como las sales de adición de estos compuestos con un ácido.

16. Composición según la reivindicación 15, **caracterizada** por seleccionar las parafenilendiaminas entre los compuestos de la estructura (I) siguiente:



donde:

R_1 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 , monohidroxi alquilo C_1-C_4 , polihidroxi alquilo C_2-C_4 , alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4) y alquilo C_1-C_4 sustituido por un grupo nitrogenado, fenilo ó 4'-aminofenilo;

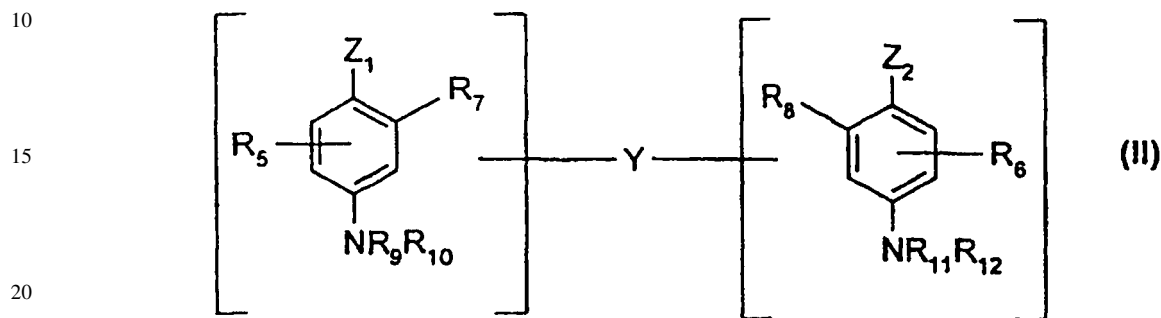
R_2 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 , monohidroxi alquilo C_1-C_4 o polihidroxi alquilo C_2-C_4 , alcoxi(C_1-C_4)alquilo(C_1-C_4) o alquilo C_1-C_4 sustituido por un grupo nitrogenado;

R_1 y R_2 pueden también formar con el átomo de nitrógeno que los porta un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 eslabones eventualmente sustituido por uno o varios grupos alquilo, hidroxilo o ureido;

R₃ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro o un radical alquilo C₁-C₄, sulfato, carboxi, monohidroxialquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄, acetilaminoalcoxi C₁-C₄, mesilaminoalcoxi C₁-C₄ o carbamoilaminoalcoxi C₁-C₄, y

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

17. Composición según la reivindicación 16, **caracterizada** por seleccionar las bases dobles entre los compuestos de la estructura (II) siguiente:



donde:

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

30 - el brazo de unión Y representa una cadena de alquileo de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada, que puede estar interrumpida o acabada por uno o varios grupos nitrogenados y/o por uno o varios hetero-átomos, tales como átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, y eventualmente substituida por uno o varios radicales hidroxilo o alcoxi C₁-C₆;

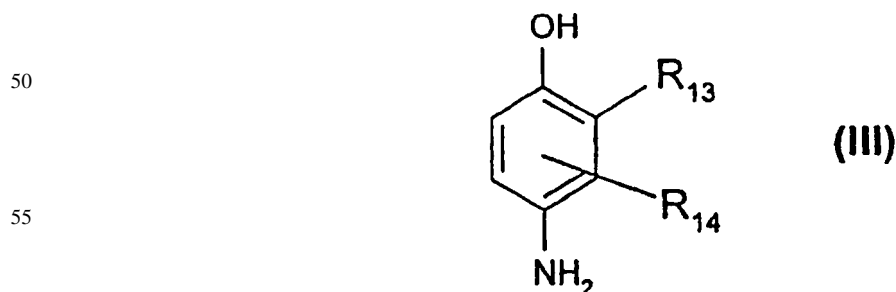
35 - R₅ y R₆ representan un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo C₁-C₄, monohidroxialquilo C₁-C₄, polihidroxialquilo C₂-C₄ o aminoalquilo C₁-C₄ o un brazo de unión Y, y

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

entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) no llevan más que un solo brazo de unión Y por molécula.

45 18. Composición según las reivindicaciones 16 ó 17, **caracterizada** por seleccionar los grupos nitrogenados entre los radicales amino, monoalquilamino C₁-C₄, dialquilamino C₁-C₄, trialquilamino C₁-C₄, monohidroxialquilamino C₁-C₄, imidazolínio y amonio.

19. Composición según la reivindicación 15, **caracterizada** por seleccionar los paraaminofenoles entre los compuestos de la estructura (III) siguiente:



60 donde:

R₁₃ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, tal como flúor, o un radical alquilo C₁-C₄, monohidroxialquilo C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)alquilo(C₁-C₄) o aminoalquilo C₁-C₄ o hidroxialquil(C₁-C₄)aminoalquilo(C₁-C₄), y

65 R₁₄ representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, tal como flúor, o un radical alquilo C₁-C₄, monohidroxialquilo C₁-C₄, polihidroxialquilo C₂-C₄, aminoalquilo C₁-C₄, cianoalquilo C₁-C₄ o alcoxi(C₁-C₄)alquilo(C₁-C₄).

ES 2 281 334 T3

20. Composición según la reivindicación 15, **caracterizada** por seleccionar las bases heterocíclicas entre los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, entre ellos las pirazolopirimidinas, y los derivados pirazólicos.

21. Composición según las reivindicaciones 13 a 20, **caracterizada** por estar presentes las bases de oxidación en concentraciones del 0,0005 al 12% en peso con respecto al peso total de la composición (A).

22. Composición según las reivindicaciones 13 ó 14, **caracterizada** por seleccionar los copulantes entre metafenilendiaminas, metaaminofenoles, metadifenoles, copulantes heterocíclicos y las sales de adición de estos compuestos con un ácido.

23. Composición según las reivindicaciones 13, 14 ó 22, **caracterizada** por estar presentes los copulantes en concentraciones del 0,0001 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición (A).

24. Composición según las reivindicaciones 13 a 23, **caracterizada** por seleccionar las sales de adición con un ácido de los precursores de colorantes de oxidación y de los copulantes entre clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, tartratos, lactatos y acetatos.

25. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por incluir la composición (A) además colorantes directos.

26. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por incluir la composición (A) además al menos un agente reductor, en cantidades que van del 0,05 al 3% en peso con respecto al peso total de la composición (A).

27. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por contener la composición (A) además uno o varios alcoholes grasos de a lo sumo veinte átomos de carbono.

28. Composición según la reivindicación 27, **caracterizada** por representar el o los alcoholes grasos de a lo sumo veinte átomos de carbono en peso de un 0,001 a un 20% del peso total de la composición (A).

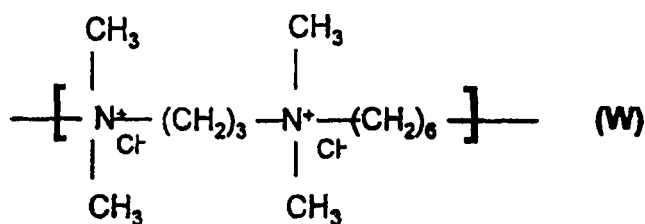
29. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por el hecho de que el agente oxidante es el peróxido de hidrógeno.

30. Composición según la reivindicación 29, **caracterizada** por el hecho de que el agente oxidante es una solución de agua oxigenada cuyo título varía de 1 a 40 volúmenes.

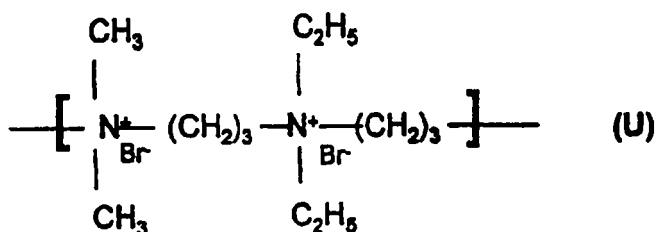
31. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, **caracterizada** por poseer un pH que va de 4 a 12.

32. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por contener la composición (A) y/o la composición (B) al menos un polímero catiónico o anfotérico.

33. Composición según la reivindicación 32, **caracterizada** por ser el polímero catiónico un poliamonio cuaternario constituido por unidades recurrentes que responden a la fórmula (W) siguiente:



34. Composición según la reivindicación 32, **caracterizada** por ser el polímero catiónico un poliamonio cuaternario constituido por unidades recurrentes que responden a la fórmula (U) siguiente:



ES 2 281 334 T3

35. Composición según la reivindicación 32, **caracterizada** por ser el polímero anfotérico un copolímero que incluye al menos como monómero ácido acrílico y una sal de dimetildialilamonio.
- 5 36. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 32 a 35, **caracterizada** por representar el o los polímeros catiónicos o anfotéricos de un 0,01% a un 10%, preferiblemente de un 0,05% a un 5% y más preferiblemente de un 0,1% a un 3% en peso del peso total de la composición.
- 10 37. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por el hecho de que la composición (A) y/o la composición (B) contienen al menos un tensioactivo adicional seleccionado entre los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfotéricos.
38. Composición según la reivindicación 37, **caracterizada** por contener la composición (A) al menos un tensioactivo no iónico.
- 15 39. Composición según las reivindicaciones 37 ó 38, **caracterizada** por representar los agentes tensioactivos de un 0,01 a un 40% y preferiblemente de un 0,1 a un 30% del peso total de la composición.
- 20 40. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por contener la composición (A) y/o la composición (B) un agente espesante seleccionado entre los derivados de celulosa, los derivados de guar, las gomas de origen microbiano y los espesantes sintéticos que no poseen una cadena grasa.
41. Composición según la reivindicación 40, **caracterizada** por representar el o los agentes espesantes de un 0,01 a un 10% en peso del peso total de la composición.
- 25 42. Procedimiento de tinción de las fibras queratínicas y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, **caracterizado** por consistir en aplicar a las fibras una composición de tinción (A) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 y 31 a 41 y en revelar el color en medio alcalino, neutro o ácido con ayuda de una composición (B) que contiene al menos un agente oxidante, estando definida la composición (B) en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 29 a 41 y siendo añadida justo en el momento de su empleo a la composición (A) o aplicada secuencialmente sin aclarado intermedio.
- 30 43. Procedimiento de tinción de las fibras queratínicas y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, **caracterizado** por consistir en aplicar a las fibras queratínicas una composición colorante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación y al menos un alcohol graso que lleva más de veinte átomos de carbono, en presencia o ausencia de un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6 a 12, y en revelar el color a pH alcalino, neutro o ácido con ayuda de una composición oxidante que contiene un agente oxidante seleccionado entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos o ferricianuros de metales alcalinos y las persales y una cantidad eficaz de al menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6 a 12, y que se mezcla justo en el momento de su empleo con la composición colorante o que se aplica secuencialmente sin aclarado intermedio.
- 35 44. Dispositivo de varios compartimentos o "kit" para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, **caracterizado** por llevar al menos dos compartimentos, donde uno de ellos contiene una composición (A) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 y 31 a 41 y otro una composición (B) que contiene un agente oxidante y tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 37 y 39 a 41.
- 40 45. Dispositivo de varios compartimentos o "kit" para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, **caracterizado** por llevar al menos dos compartimentos, donde uno de ellos contiene una composición colorante que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante de oxidación y al menos un alcohol graso que lleva más de veinte átomos de carbono, en presencia o ausencia de un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6 a 12 y otro una composición oxidante que contiene un agente oxidante y una cantidad eficaz de al menos un polímero espesante que lleva al menos una cadena grasa tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6 a 12.
- 45 50 55 60 65