



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 290 910**

(51) Int. Cl.:

A61Q 5/06 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61K 8/41 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **05736989 .4**

(86) Fecha de presentación : **30.04.2005**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1758543**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **07.03.2007**

(54) Título: **Empleo de derivados formilados de quinolinium, especiales, en combinación con derivados amino-substituidos de diarilo y, al menos, otra amina aromática, primaria o secundaria.**

(30) Prioridad: **19.05.2004 DE 10 2004 025 272**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

(73) Titular/es:
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

(72) Inventor/es: **Oberkobusch, Doris;
Höffkes, Horst y
Moch, Melanie**

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 290 910 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

Empleo de derivados formilados de quinolinium, especiales, en combinación con derivados aminosustituidos de diarilo y, al menos, otra amina aromática, primaria o secundaria.

La invención se refiere a tintes para fibras que contienen queratina, especialmente para el cabello de los seres humanos, que contienen derivados formilados de quinolinium, seleccionados, en combinación con, al menos, un derivado aminosustituido de diarilo y, al menos, con otra amina aromática, primaria o secundaria, así como a un procedimiento para el teñido de fibras de queratina con este agente.

Para el teñido de las fibras que contienen queratina, por ejemplo cabellos, lana o pieles se emplean, en general, o bien colorantes de absorción directa o bien los colorantes por oxidación, que se forma mediante la copulación por oxidación de uno o varios componentes de revelado entre sí o con uno o varios componentes de copulación. Los componentes de copulación y de revelado se denominan también como precursores de los colorantes por oxidación.

Como componentes para el revelado se emplean, usualmente, aminas aromáticas primarias con otro grupo hidroxilo o amino, libre o sustituido, que se encuentra en posición para o en posición orto, derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de la 4-aminopirazolona así como la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y sus derivados.

Los representantes especiales son, por ejemplo, la p-fenilendiamina, la p-toluilendiamina, la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, el p-aminofenol, la N,N-bis-(2-hidroxietyl)-p-fenilendiamina, el 2-(2,5-diaminofenil)-etanol, el 2-(2,5-diaminofenoxi)-etanol, la 1-fenil-3-carboxiamido-4-amino-pirazolona-5, el 4-amino-3-metilfenol, el 2-aminometil-4-aminofenol, el 2-hidroximetil-4-aminofenol, la 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, la 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina y la 2,5,6-triamino-4-hidroxipirimidina.

Como componentes de copulación se emplean, por regla general, derivados de la m-fenilendiamina, naftoles, la resorcina y derivados de la resorcina, pirazolonas y m-aminofenoles. Como sustancias de copulación son adecuadas especialmente el α -naftol, la 1,5-, la 2,7- y la 1,7-dihidroxi-naftalina, el 5-amino-2-metilfenol, el m-aminofenol, la resorcina, el monometiléter de la resorcina, la m-fenilendiamina, el 2,4-diaminofenoxietanol, la 1-fenil-3-metilpirazolona-5, el 2,4-dicloro-3-aminofenol, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propano, la 2-clororesorcina, la 4-clororesorcina, el 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, la 2-metilresorcina y la 5-metilresorcina.

Con relación a otros componentes usuales de los colorantes se hará referencia expresamente a la serie "Dermatology", publicado por Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basilea, 1986, tomo 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, capítulo 7, páginas 248 - 250 (colorantes de absorción directa) y capítulo 8, páginas 264 - 267 (colorantes por oxidación) así como en el "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, publicado por la Europäischen Kommission, que puede ser adquirido en forma de disquete en el Bundesverband der deutschen Industrie- y Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren y Körperpflegemittel e.V., Mannheim.

Con los colorantes por oxidación pueden conseguirse, ciertamente, coloraciones intensas con buenas propiedades de solidez, sin embargo el revelado del colorante se lleva a cabo, en general, mediante la adición de agentes oxidantes químicos tal como, por ejemplo, el H_2O_2 , lo cual puede tener como consecuencia en algunos casos el deterioro de las fibras. Además, pueden tener una acción sensibilizante algunos precursores de los colorantes por oxidación o bien determinadas mezclas de los precursores de los colorantes por oxidación ocasionalmente en personas con piel sensible. Los colorantes de absorción directa se aplican bajo condiciones menos agresivas, sin embargo su inconveniente reside en que los teñidos disponen frecuentemente tan solo de propiedades de solidez insuficientes.

Una posibilidad para conseguir teñidos con buenas propiedades de solidez sin el efecto de los agentes oxidantes químicos, adicionales, consiste en el empleo de los denominados tintes oxo. Los tintes oxo ofrecen la posibilidad de teñir fibras que contienen queratina por medio del empleo de una combinación formada por

componente A): compuestos que contengan un grupo carbonilo reactivo, con

componente B): compuestos, elegidos entre (a) compuestos CH-ácidos, (b) compuestos con grupos amino primarios o secundarios, elegidos entre las aminas aromáticas primarias o secundarias, compuestos heterocíclicos nitrogenados e hidroxicompuestos aromáticos, (c) aminoácidos, (d) oligopéptidos constituidos por 2 a 9 aminoácidos.

El correspondiente método de tinción (denominado a continuación oxotinción) se ha descrito, por ejemplo, en las publicaciones WO-A1-99/18916, WO-A1-00/38638, WO-A1-01/34106 y WO-A1-01/47483. Los teñidos resultantes tienen, en parte, solideces del color sobre las fibras que contienen queratina, que son comparables con las proporcionadas por el teñido por oxidación. El espectro de tonalidades que puede ser alcanzado con la oxotinción, no agresiva, es muy amplio y el teñido conseguido presenta frecuentemente un brillo y una profundidad de color aceptables. Los componentes A y B, precedentemente citados, denominados a continuación como precursores de los oxocolorantes, no son, en general, colorantes en sí mismos y por lo tanto no son adecuados, tomados individualmente, para la tinción de fibras que contengan queratina. Éstos forman en combinación colorantes en un proceso no oxidante. Desde luego, mediante el empleo del componente B pueden emplearse, también, los correspondientes precursores de los colorantes

por oxidación del tipo con agente de revelado y/o de copulación con o sin el empleo de un agente oxidante. De este modo puede combinarse, sin más, el método de la oxotinción con el sistema de teñido por oxidación.

En el ámbito de la oxotinción se emplean compuestos de carbonilo reactivos, como componentes A, que especialmente forman el colorante propiamente dicho en el cabello tras la reacción con un componente B. Los compuestos de carbonilo reactivos, preferentes, son los aldehídos y las cetonas, en los que se presenta el grupo carbonilo reactivo bien como grupo carbonilo o derivatizado o bien enmascarado de tal manera, que esté siempre presente la reactividad del átomo de carbono del grupo carbonilo derivatizado con respecto a los compuestos del componente D. Estos derivados son, preferentemente, compuestos de adición

- a) de aminas y sus derivados con formación de iminas o de oximas como compuesto de adición,
- b) de alcoholes con formación de acetales o de cetales como compuesto de adición,
- c) de agua con formación de hidratos como compuestos de adición (el componente A se deriva en este caso de un aldehído)

sobre el átomo de carbono del grupo carbonilo del compuesto de carbonilo reactivo.

Se han revelado como excelentes compuestos reactivos de carbonilo del componente A los derivados formilados de quinolinium, que alcanzan teñidos intensos mediante la reacción con los compuestos del componente B. Los criterios importantes desde el punto de vista de la aplicación industrial para utilizar con éxito industrialmente los tintes consisten en la igualación de la fijación del colorante, la intensidad del teñido, una ligera tinción de la piel hasta una ausencia de tinción de la piel, la solidez del teñido frente a los efectos medioambientales (tales como por ejemplo el lavado, la luz, el rozamiento, los agentes para el ondulado en frío y el sudor) y, también la compatibilidad fisiológica del tinte.

Infelizmente la tinción con la combinación precedentemente citada no es completamente satisfactoria en cuanto a la homogeneidad de la toma de color sobre las fibras que contienen queratina, estructuradas de manera diferente. El fenómeno de las fibras que contienen queratina, estructuradas de manera diferente se presenta con mayor intensidad en el caso de las fibras naturales, especialmente en el caso del cabello, cuando la cabellera presente cabellos o zonas del cabello con diferentes grados de deterioración. Un ejemplo a este respecto está constituido por los cabellos largos, en los que las puntas del cabello están sometidas durante un prolongado período de tiempo a los efectos medioambientales más diversos y, por lo tanto, están deteriorados, por regla general, de una manera claramente más pronunciada que las zonas del cabello próximas a la raíz capilar, que se han reproducido de una manera relativamente reciente.

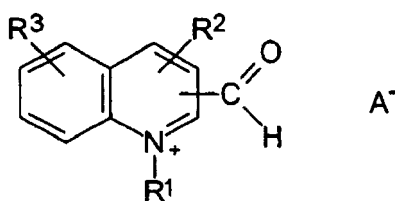
La tarea de la presente invención consiste en proporcionar oxotintes para las fibras que contienen queratina, especialmente para el cabello de los seres humanos, que proporcione teñidos intensos, homogéneos, a través de toda la longitud de la fibra. Además debe mantenerse e incluso mejorarse el parámetro de los teñidos con relación a la solidez del color, especialmente a la solidez al lavado.

Se entenderán por fibras, que contienen queratina, la lana, las pieles, las plumas y, especialmente, el cabello de los seres humanos. Sin embargo, los tintes según la invención pueden emplearse en principio también para el teñido de otras fibras naturales tales como por ejemplo algodón, yute, sisal, lino o seda, fibras naturales modificadas, tales como por ejemplo celulosa regenerada, nitrocelulosa, alquilcelulosa o hidroxialquilcelulosa o acetilcelulosa y fibras sintéticas tales como por ejemplo fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano o de poliéster.

Se ha encontrado, sorprendentemente, que esta tarea se resuelve por medio de la combinación según la invención de precursores de oxocolorantes.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención consiste en un agente para el teñido de fibras que contengan queratina, especialmente del cabello de los seres humanos, que contienen una combinación constituida por los componentes

- (A) al menos un derivado formilado de quinolinium de la fórmula I y derivados del mismo



(I)

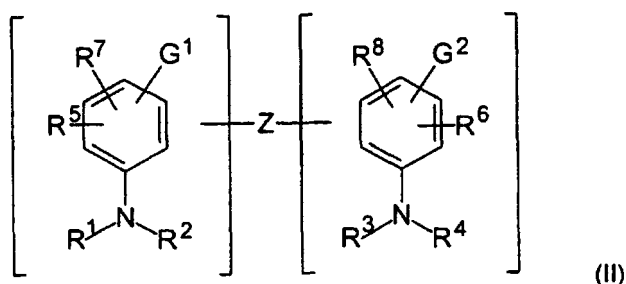
en la que

R^1 significa un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alqueno (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo arilo, un grupo aril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) o un grupo heteroaril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono),

R^2 y R^3 significan respectivamente, de manera independiente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxi-alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxi, un grupo nitro, un grupo arilo, un grupo trifluórometilo, un grupo amino, que puede estar substituido por grupos alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) o significan grupos acilo (con 1 a 6 átomos de carbono),

A^- significa un anión fisiológicamente compatible o el N-óxido de la quinolina,

(B1) al menos un derivado aminosubstituido de diarilo o su sal fisiológicamente compatible con un ácido orgánico o inorgánico según la fórmula II



en la que

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significan, independientemente entre sí, un enlace para puentear Z, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alqueno (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo arilo, en caso dado substituido, un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono)-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) o un grupo aril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), pudiendo formar también respectivamente los restos R^1 y R^2 y/o R^3 y R^4 junto con el átomo de nitrógeno un anillo con 5 o con 6 miembros,

R^5 , R^6 , R^7 y R^8 significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo polihidroxialquilo (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono)-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxi-alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxi, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo carboxi, un grupo de ácido sulfónico, un grupo sulfamilo, un grupo arilazo en caso dado substituido o un grupo $R^9R^{10}N-(CH_2)_n$,

en el que R^I y R^{II} significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alqueno (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo arilo, en caso dado substituido, un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono)-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) o un grupo aril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), pudiendo formar R^I y R^{II} junto con el átomo de nitrógeno un heterociclo con 5 o con 6 miembros, y n significa un número 0, 1, 2, 3 o 4,

G^1 y G^2 significan, independientemente entre sí, un grupo hidroxi o un grupo $-NR^9R^{10}$, en el que R^9 y R^{10} significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) o un enlace para puentear Z,

Z significa un enlace directo, un grupo NR''' , en el que R''' significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un átomo de azufre, un grupo carbonilo, un grupo vinileno, un grupo alquilenilo con 1 hasta 14 átomos de carbono, tal como por ejemplo una cadena alquilenilo lineal o ramificada o un anillo de alquilenilo, que pueden estar interrumpidos o que pueden estar terminados por uno o varios grupos nitrogenados y/o por uno o varios heteroátomos tales como los átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno y que pueden estar substituidos, eventualmente, por uno o varios restos hidroxilo o restos alcoxi con 1 hasta 8 átomos de carbono,

con la condición de que los compuestos de la fórmula II contengan únicamente un puente Z por molécula y que los compuestos de la fórmula II contengan, al menos, un grupo amino, que porte, al menos, un átomo de hidrógeno y

ES 2 290 910 T3

(B2) al menos una amina aromática, primaria o secundaria, diferente de (B1) o su sal fisiológicamente compatible con un ácido orgánico o inorgánico.

Se entenderán por derivados de los compuestos de la fórmula I, en el sentido de la invención, los compuestos de adición

- a) de aminas o sus derivados con la formación de iminas o de oximas como compuesto de adición,
- b) de alcoholes con la formación de acetales o de cetales como compuesto de adición,
- c) de agua con la formación de hidratos como compuesto de adición (el componente A se deriva en este caso c) de un aldehído),

sobre el átomo de carbono del grupo carbonilo del compuesto de carbonilo reactivo. Los hidratos son especialmente preferentes como derivados según c).

Ejemplos de los restos alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) citados como substituyentes en el ámbito de esta solicitud son los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, neo-pentilo y n-hexilo. Los restos alquilo preferentes son etilo y metilo. Ejemplos de restos alquilenos preferentes (con 2 a 6 átomos de carbono) con vinilo, alilo y butenilo. Los restos alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono) preferentes según la invención son, por ejemplo, un grupo metoxi o un grupo etoxi. Además pueden citarse como ejemplos preferentes de un grupo hidroxialquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroximetilo, un grupo 2-hidroxietilo, un grupo 2-hidroxipropilo, un grupo 3-hidroxipropilo o un grupo 4-hidroxibutilo. Es especialmente preferente un grupo 2-hidroxietilo. Como ejemplos preferentes de un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono)-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), pueden citarse un grupo 2-metoxietilo, un grupo 2-etoxietilo, un grupo 2-metoxipropilo, un grupo 3-metoxipropilo o un grupo 4-metoxibutilo.

Ejemplos de un grupo polihidroxialquilo (con 2 a 6 átomos de carbono) preferente son el grupo 1,2-dihidroxietilo y el grupo 2,3-dihidroxipropilo. Ejemplos de un grupo acilo (con 1 a 6 átomos de carbono) son acetilo, propanoilo y butanoilo. Los grupos hidroxi-alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono) preferentes son 2-hidroxietoxi, 2-hidroxipropoxi y 3-hidroxipropoxi. Los grupos arilo preferentes son fenilo, naftilo y bifenilo. Ejemplos de un grupo heteroarilo son pirrolidilo, 2-furilo, 2-tienilo, 4-piridilo, 3-piridilo, 2-piridilo, triazolilo y 1-imidazolilo. Los grupos aril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) preferentes son bencilo, 2-feniletilo, 5-fenilpropilo, siendo especialmente preferente el bencilo. Ejemplos de átomos de halógeno son átomos de F, de Cl o de Br, siendo muy especialmente preferentes los átomos de Cl. Los otros conceptos empleados se derivan, según la invención, de las definiciones aquí dadas.

Los compuestos preferentes según la fórmula I son aquellos en los cuales esté enlazado el grupo formilo -CHO en la posición 2 o en la posición 4.

En la fórmula I, A⁻ significa, preferentemente, halogenuro, bencenosulfonato, p-toluenosulfonato, metanosulfonato, trifluórmétanosulfonato, perclorato, sulfato, hidrógenosulfato, tetraclorocincato o N-óxido de la quinolina, de manera especialmente preferente significa un ión de p-toluenosulfonato, de metanosulfonato, de trifluórmétanosulfonato, de metilsulfato o de bencenosulfonato. El anión preferente es el ión de p-toluenosulfonato.

En la fórmula I, R¹ significa preferentemente un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono).

Los compuestos según la fórmula I se elegirán, de forma especialmente preferente, del grupo constituido por los bencenosulfonatos, por los p-toluenosulfonatos, por los metanosulfonatos, por los trifluórmétanosulfonatos, por los percloratos, por los sulfatos, por los cloruros, por los bromuros, por los yoduros y/o por los tetraclorocincatos de 4-formil-1-metilquinolinium y de 2-formil-1-metilquinolinium. Los compuestos según la fórmula I muy especialmente preferentes son el p-toluenosulfonato de 4-formil-1-metilquinolinium y el p-toluenosulfonato de 2-formil-1-metilquinolinium.

Los compuestos con la fórmula I se emplearán respectivamente en una cantidad comprendida entre 0,03 y 65 mmoles, especialmente comprendida entre 1 y 40 mmoles, referido respectivamente a 100 g del tinte en su conjunto.

Es preferente que en la fórmula II se verifique que R¹=R³, R²=R⁴, G¹=G², R⁵=R⁷ y que R⁶=R⁸. Según esta forma de realización es preferente que ambos núcleos de benceno, según la fórmula II, tengan el mismo cuadro de substitución y que, por lo tanto, sean simétricos los compuestos según la fórmula II.

Los compuestos del componente (B1) según la fórmula II se elegirán preferentemente del grupo formado por el 4,4'-diaminoestilbeno, las sales monosódicas o disódicas del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, el 4-amino-4'-dimetilaminoestilbeno, el 4,4'-diaminodifenilmetano, el sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo, el sulfóxido de 4,4'-diaminodifenilo, la 4,4'-diaminodifenilamina, el ácido 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfónico, la 4,4'-diaminobenzofenona, el 4,4'-diaminodifeniléter, el 3,3',4,4'-tetraaminodifenilo, la 3,3',4,4'-tetraamino-benzofenona, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propano, el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxetano, el 1,3-bis-(4-aminofenilamino)propano, el 1,3-bis-(4-aminofenilamino)-2-propanol, la N,N'-bis-[2-(4-aminofenoxi)-etil]-metilamina, la N-fenil-1,4-fenilendiamina, el bis-(5-amino-2-hidroxifenil)-metano, el N,N'-bis-(2-hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)-1,3-diamino-pro-

pan-2-ol, la N,N'-bis-(2-hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)-etilendiamina, la N,N'-bis-(4-aminofenil)-tetrametilen-
diamina, la N,N'-bis-(2-hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)-tetrametilendiamina, la N,N'-bis-(4-metilaminofenil)-te-
trametilendiamina, la N,N'-dietil-N,N'-bis-(4-amino-3-metilfenil)-etilendiamina, el N,N'-bis-(4-aminofenil)-1,4-dia-
zacicloheptano, la N,N'-bis-(2-hidroxi-5-aminobencil)-piperazina, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propano y las sales
5 fisiológicamente compatibles de estos compuestos.

Los compuestos según la fórmula II se elegirán de forma especialmente preferente entre el grupo formado por la
4,4'-diaminodifenilamina, el N,N'-bis-(2-hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)-1,3-diamino-propan-2-ol, el N,N'-bis-
(4-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano, el bis-(5-amino-2-hidroxifenil)-metano, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propa-
10 no, el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxaoctano, así como las sales fisiológicamente compatibles de estos com-
puestos.

Se entenderán por aminas aromáticas primarias o bien secundarias aquellos compuestos que tengan enlazado el
átomo de nitrógeno de un grupo amino primario o bien secundario, directamente sobre un sistema aromático. Estos
15 sistemas aromáticos pueden ser tanto carbocíclicos así como también heterocíclicos. Preferentemente se elegirán los
componentes según la invención según (B2) entre los compuestos de la fórmula III



30
en la que

A significa un grupo C-R⁵, en el que R⁵ significa un átomo de hidrógeno o un enlace con uno de los restos R²,
35 R³ o R⁴, o significa un átomo de nitrógeno,

D significa un grupo vinilo, en caso dado substituido, un grupo -N=CR⁶-, en el que R⁶ significa un átomo de
hidrógeno o un enlace con uno de los restos R², R³ o R⁴, o significa un grupo N-R⁷, en el que R⁷ significa un
grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alquenilo (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo
40 hidroxialquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo polihidroxialquilo (con 2 a 6 átomos de carbono) o
un grupo aril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono),

R¹ significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alquenilo (con 2
a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo polihidroxialquilo
45 (con 2 a 6 átomos de carbono) o un grupo aril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), pudiendo formar R¹
junto con el resto de la molécula un anillo, sobreanillado, con 5 o 6 miembros,

R², R³ y R⁴ significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo
(con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialcoxi (con
1 a 6 átomos de carbono), un grupo polihidroxialquilo (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo alcoxi
50 (con 1 a 6 átomos de carbono)-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxi-alcoxi (con 1 a 6
átomos de carbono), un grupo hidroxi, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo carboxi, un grupo de ácido
sulfónico, un grupo sulfamoilo, un grupo arilazo, en caso dado substituido o un grupo R¹RⁱN-(CH₂)ₙ-,

55 en el que R¹ y Rⁱ significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (con 1
a 6 átomos de carbono), un grupo alquenilo (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo arilo, en caso dado
substituido, un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono)-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un
grupo hidroxialquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) o un grupo aril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono),
pudiendo formar R¹ y Rⁱ junto con el átomo de nitrógeno un heterociclo con 5 o con 6 miembros, y n
60 significa un número 0, 1, 2, 3 o 4,

pudiendo formar también dos de los restos R², R³ y R⁴ en conjunto un anillo, sobreanillado, con 5 o con 6
miembros, carbocíclico o heterocíclico, alifático o aromático,

65 o sus sales fisiológicamente compatibles con ácidos inorgánicos u orgánicos.

Es especialmente preferente que los substituyentes A y D según la fórmula III se elijan entre las siguientes combi-
naciones:

ES 2 290 910 T3

A = átomo de nitrógeno y D = N-R⁷

A = átomo de nitrógeno y D = vinileno en caso dado substituido

5 A = átomo de nitrógeno y D = -N=CR⁶-

A = C-R⁵ y D = vinileno en caso dado substituido.

10 Además es especialmente preferente que al menos uno de los restos R², R³ y R⁴ signifique un grupo hidroxil, un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono) o un grupo R¹R¹¹N-(CH₂)_n,

en el que R¹ y R¹¹ se definen como en el caso de la fórmula III y n = 0.

15 Cuando D signifique, en la fórmula III, un grupo vinileno substituido, este grupo vinileno está substituido preferentemente por, al menos, uno de los restos R², R³ o R⁴ según la fórmula III.

Las aminas aromáticas primarias y secundarias se elegirán, de forma especialmente preferente, entre el grupo constituido por la N,N-dimetil-p-fenilendiamina, la N,N-dietyl-p-fenilendiamina, la N-(2-hidroxietil)-N-etil-p-fenilendiamina, la N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, la N-(2-metoxietil)-p-fenilendiamina, la 2,3-dicloro-p-fenilendiamina, la 2,4-dicloro-p-fenilendiamina, la 2,5-dicloro-p-fenilendiamina, la 2-cloro-p-fenilendiamina, la 2,5-dihidroxil-4-morfolinoanilina, el 2-aminofenol, el 3-aminofenol, el 4-aminofenol, el 2-aminometil-4-aminofenol, el 2-hidroximetil-4-aminofenol, la o-fenilendiamina, la m-fenilendiamina, la p-fenilendiamina, el 2,5-diaminotolueno, el 2,5-diaminofenol, el 2,5-diaminoanisol, el 2,5-diaminofenol, el 2-(2,5-diaminofenil)-etanol, el 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol, el 2-(2,5-diaminofenoxi)-etanol, el 3-amino-4-(2-hidroxietiloxi)fenol, el 3,4-metilendioxiifenol, la 3,4-metilendioxi-anilina, el 3-amino-2,4-diclorofenol, el 4-amino-2,6-diclorofenol, el 4-metilaminofenol, la 4-aminoquinidina, el 5-amino-2-metilfenol, el 4-amino-3-metilfenol, el 2-metil-5-(2-hidroxietilamino)fenol, el 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, el 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, el 2-metil-5-amino-4-clorofenol, el 5-(2-hidroxietilamino)-4-metoxi-2-metilfenol, el 4-amino-2-hidroximetilfenol, el 2-(diethylaminometil)-4-aminofenol, el 4-amino-1-hidroxil-2-(2-hidroxietilaminometil)-benceno, el 1-hidroxil-2-amino-5-metil-benceno, el 1-hidroxil-2-amino-6-metil-benceno, el 2-amino-5-acetamido-fenol, el 1,3-dimetil-2,5-diaminobenceno, el 5-(3-hidroxipropilamino)-2-metilfenol, el 5-amino-4-metoxi-2-metilfenol, el N,N-dimetil-3-aminofenol, el N-ciclopentil-3-aminofenol, la 5,6-dihidroxiindolina, la 4-hidroxiindolina, el 5-amino-4-flúor-2-metilfenol, el 2,4-diamino-5-flúortolueno, el 2,4-diamino-5-(2-hidroxietoxi)-tolueno, el 2,4-diamino-5-metilfenol, el 3,5-diamino-2-metoxi-1-metilbenceno, el 2-amino-4-(2-hidroxietilamino)-anisol, el 2,6-bis-(2-hidroxietilamino)-1-metilbenceno, el 1,3-diamino-2,4-dimetoxibenceno, el 3,5-diamino-2-metoxi-tolueno, el ácido 2-aminobenzoico, el ácido 3-aminobenzoico, el ácido 4-aminobenzoico, el ácido 2-aminofenilacético, el ácido 3-aminofenilacético, el ácido 4-aminofenilacético, el ácido 2,3-diaminobenzoico, el ácido 2,4-diaminobenzoico, el ácido 2,5-diaminobenzoico, el ácido 3,4-diaminobenzoico el ácido 3,5-diaminobenzoico, el ácido 4-aminosalicílico, el ácido 5-aminosalicílico, el ácido 3-amino-4-hidroxil-benzoico, el ácido 4-amino-3-hidroxil-benzoico, el ácido 2-aminobenzenosulfónico, el ácido 3-aminobenzenosulfónico, el ácido 4-aminobenzenosulfónico, el ácido 3-amino-4-hidroxibenzenosulfónico, el ácido 4-amino-3-hidroxinaftalín-1-sulfónico, el ácido 6-amino-7-hidroxinaftalín-2-sulfónico, el ácido 7-amino-4-hidroxinaftalín-2-sulfónico, el ácido 4-amino-5-hidroxinaftalín-2,7-disulfónico, el ácido 3-amino-2-naftoico, el ácido 3-aminoftálico, el ácido 5-aminoisofálico, el 1,3,5-triaminobenceno, el 1,2,4-triaminobenceno, el 1,2,4,5-tetraaminobenceno, el 2,4,5-triaminofenol, el pentaaminobenceno, el hexaaminobenceno, la 2,4,6-triaminorresorcina, la 4,5-diaminopirocatequina, el 4,6-diaminopirgalol, la 1-(2-hidroxil-5-aminobencil)-2-imidazolidinona, el 4-amino-2-((4-[(5-amino-2-hidroxifenil)metil]-piperazinil)metil)fenol, la 3,5-diamino-4-hidroxipirocatequina, el 1,4-bis-(4-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano, los nitrilos aromáticos tales como el 2-amino-4-hidroxibenzonitrilo, el 4-amino-2-hidroxibenzonitrilo, el 4-aminobenzonitrilo, el 2,4-diaminobenzonitrilo, los aminocompuestos que contienen grupos nitro, tales como la 3-amino-6-metilamino-2-nitro-piridina, el ácido picrámico, el cloruro de [8-[(4-amino-2-nitrofenil)-azo]-7-hidroxil-naft-2-il]-trimetilamonio, el cloruro de [8-((4-amino-3-nitrofenil)-azo)-7-hidroxil-naft-2-il]-trimetilamonio (Basic Brown 17), el 1-hidroxil-2-amino-4,6-dinitrobenceno, el 1-amino-2-nitro-4-[bis-(2-hidroxietil)amino]-benceno, el 1-amino-2-[(2-hidroxietil)amino]-5-nitrobenceno (HC Yellow Nr. 5), el 1-amino-2-nitro-4-[(2-hidroxietil)amino]-benceno (HC Red Nr. 7), la 2-cloro-5-nitro-N-2-hidroxietil-1,4-fenilendiamina, el 1-[(2-hidroxietil)amino]-2-nitro-4-amino-benceno (HC Red Nr. 3), el 4-amino-3-nitrofenol, el 4-amino-2-nitrofenol, la 6-nitro-otoluidina, el 1-amino-3-metil-4-[(2-hidroxietil)amino]-6-nitrobenceno (HC Violet Nr. 1), el 1-amino-2-nitro-4-[(2,3-dihidroxipropil)amino]-5-clorobenceno (HC Red Nr. 10), el ácido 2-(4-amino-2-nitroanilino)-benzoico, la 6-nitro-2,5-diaminopiridina, la sal disódica del ácido 1-amino-2-(3-nitrofenilazo)-7-fenilazo-8-naftol-3,6-disulfónico (Acid blue Nr. 29), la sal disódica del ácido 1-amino-2-(2-hidroxil-4-nitrofenilazo)-8-naftol-3,6-disulfónico (Palatinchrome green), la sal disódica del ácido 1-amino-2-(3-cloro-2-hidroxil-5-nitrofenilazo)-8-naftol-3,6-disulfónico (Gallion), la sal disódica del ácido 4-amino-4'-nitroestilbeno-2,2'-disulfónico, el 2,4-diamino-3',5'-dinitro-2'-hidroxil-5-metilazobenceno (Mordant brown 4), el ácido 4'-amino-4-nitrodifenilamino-2-sulfónico, el ácido 4'-amino-3'-nitrobenzo-fenona-2-carboxílico, el 1-amino-4-nitro-2-(2-nitrobencilidenamino)-benceno, la 2-[2-(diethylamino)etilamino]-5-nitroanilina, el ácido 3-amino-4-hidroxil-5-nitrobenzenosulfónico, el 3-amino-3'-nitrobifenilo, el 3-amino-4-nitro-ace-nafteno, la 2-amino-1-nitronaftalina, el 5-amino-6-nitrobenzo-1,3-dioxol, las anilinas, especialmente las anilinas que contengan grupos nitro tales como la 4-nitroanilina, la 2-nitroanilina, el 1,4-diamino-2-nitrobenceno, el 1,2-diamino-4-nitrobenceno, el 1-amino-2-metil-6-nitrobenceno, la 4-nitro-1,3-fenilendiamina, el 2-nitro-4-amino-1-(2-hidroxietilamino)-benceno, el 2-nitro-1-amino-4-[bis-(2-hidroxietil)-amino]-benceno, el ácido 4-amino-2-nitrodifenilamino-2'-carboxílico, el 1-amino-5-cloro-4-(2-hidroxietilamino)-2-nitrobenceno.

Como otras aminas aromáticas, primarias o secundarias, deben citarse los correspondientes hidrocarburos aromáticos nitrogenados con grupos amino, primarios o bien secundarios. Éstas se eligen preferentemente del grupo constituido por la 2-aminopiridina, la 3-aminopiridina, la 4-aminopiridina, la 2-amino-3-hidroxi-piridina, la 2,6-diaminopiridina, la 2,5-diamino-piridina, la 2-(aminoetilamino)-5-aminopiridina, la 2,3-diamino-piridina, la 2-dimetilamino-5-amino-piridina, la 2-metilamino-3-amino-6-metoxi-piridina, la 2,3-diamino-6-metoxi-piridina, la 2,6-dimetoxi-3,5-diamino-piridina, la 2,4,5-triamino-piridina, la 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, la N-[2-(2,4-diaminofenil)aminoetil]-N-(5-amino-2-piridil)-amina, la N-[2-(4-aminofenil)aminoetil]-N-(5-amino-2-piridil)-amina, la 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina, la 4,5,6-triaminopirimidina, la 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, la 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, la 2-metilamino-4,5,6-triaminopirimidina, la 2,4-diaminopirimidina, la 4,5-diaminopirimidina, la 2-amino-4-metoxi-6-metilpirimidina, el 3,5-diaminopirazol, el 3,5-diamino-1,2,4-triazol, el 3-aminopirazol, el 3-amino-5-hidroxipirazol, el 1-fenil-4,5-diaminopirazol, el 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)pirazol, el 1-fenil-3-metil-4,5-diaminopirazol, la 4-amino-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolin-5-ona (la 4-aminoantipirina), la 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, la 2-aminoquinolina, la 3-aminoquinolina, la 8-aminoquinolina, el ácido 2-aminonicotínico, el ácido 6-aminonicotínico, la 5-aminoisoquinolina, el 5-aminoindazol, el 6-aminoindazol, el 5-aminobencimidazol, el 7-aminobencimidazol, el 5-aminobenzotiazol, el 7-aminobenzotiazol, la 2,5-dihidroxi-4-morfolino-anilina así como los derivados del indol, tales como el 4-aminoindol, el 5-aminoindol, el 6-aminoindol, el 7-aminoindol y el 5,6-dihidroxiindol. Los compuestos precedentemente citados pueden emplearse tanto en forma libre así como también en forma de sus sales fisiológicamente compatibles, por ejemplo en forma de sales con ácidos inorgánicos, tales como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico.

Según la invención, se elegirán, de manera especialmente preferente, las aminas aromáticas, primarias o bien secundarias, del componente (B2) entre el grupo formado por la N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, la 1-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, el 2,5-diaminotolueno, el 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol, el 2-amino-4-(2-hidroxietil)aminoanisol, el 4-aminofenol, el 4-amino-3-metilfenol, el 4-amino-2,6-diclorofenol, el 2-aminofenol, el 3-aminofenol, el 5-amino-2-metilfenol, el 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, el 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, la 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, la 2-amino-3-hidroxipiridina, la 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, la 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, el 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)pirazol, así como las sales fisiológicamente compatibles de los compuestos citados.

Los componentes B1 y B2 pueden emplearse respectivamente en una cantidad respectivamente comprendida entre 0,03 y 65 mmoles, especialmente comprendida entre 1 y 40 mmoles, respectivamente referido a 100 g del conjunto de la mezcla para la aplicación. Los compuestos de la fórmula I por un lado y los compuestos de los componentes B1 y B2, por otro lado, se emplearán preferentemente en aquellas proporciones de mezcla tales que los compuestos de la fórmula I y la suma del número de los grupos amino de los compuestos de los componentes B1 y B2 se encuentren en una relación comprendida entre 2 : 1 y 1 : 2.

Para la obtención de tintes finales de otro tipo y más intensos, los agentes según la invención pueden contener además reforzadores del color. Los reforzadores del color se eligen, preferentemente, entre el grupo constituido por la piperidina, el ácido piperidino-2-carboxílico, el ácido piperidino-3-carboxílico, el ácido piperidino-4-carboxílico, la piridina, la 2-hidroxipiridina, la 3-hidroxipiridina, la 4-hidroxipiridina, el imidazol, el 1-metilimidazol, la histidina, la pirrolidina, la prolina, la pirrolidona, el ácido pirrolidon-5-carboxílico, el pirazol, el 1,2,4-triazol, la piperazidina, sus derivados así como sus sales fisiológicamente compatibles.

Los reforzadores del color, precedentemente citados, pueden emplearse en cantidad comprendidas, respectivamente, entre 0,03 y 65 mmoles, especialmente comprendidas entre 1 y 40 mmoles, referido respectivamente a 100 g del tinte en su conjunto.

Puede ser ventajoso para los resultados del teñido añadir a los tintes sales de amonio o sales metálicas. Las sales metálicas adecuadas son, por ejemplo, los formiatos, los carbonatos, los halogenuros, los sulfatos, los butiratos, los valeriatos, los capronatos, los acetatos, los lactatos, los glicolatos, los tartratos, los citratos, los gluconatos, los propionatos, los fosfatos y los fosfonatos de los metales alcalinos, tales como el potasio, el sodio o el litio, de los metales alcalinotérreos, tales como el magnesio, el calcio, el estroncio o el bario, o de aluminio, de manganeso, de hierro, de cobalto, de cobre o de cinc, siendo preferentes el acetato de sodio, el bromuro de litio, el bromuro de calcio, el gluconato de calcio, el cloruro de cinc, el sulfato de cinc, el cloruro de magnesio, el sulfato de magnesio, el carbonato, el cloruro y el acetato de amonio. Estas sales están contenidas preferentemente en una cantidad comprendida entre 0,03 y 65, especialmente entre 1 y 40 mmoles, referido a 100 g del tinte en su conjunto.

En los tintes, según la invención, se renunciará preferentemente a la presencia de agentes de oxidación químicos adicionales, por ejemplo de H_2O_2 . Sin embargo puede ser deseable en ciertas circunstancias añadir a los agentes según la invención peróxido de hidrógeno u otros agentes oxidantes para la consecución de tonalidades que sean más claras que el de las fibras que contienen queratina a ser teñidas. Los agentes oxidantes se emplean por regla general en cantidades comprendidas entre un 0,01 y un 6% en peso, referido a la solución lista para su utilización. Un agente oxidante preferente para el cabello de los seres humanos es el H_2O_2 .

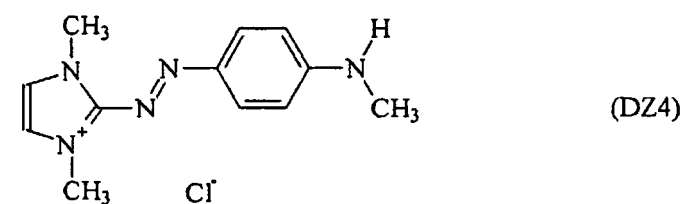
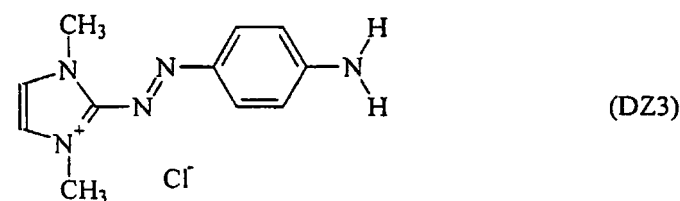
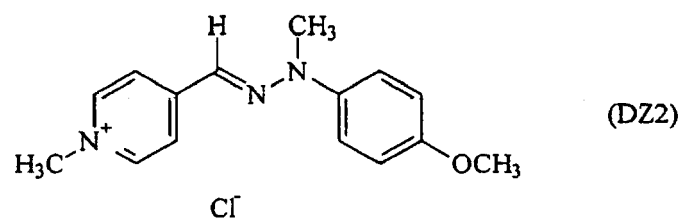
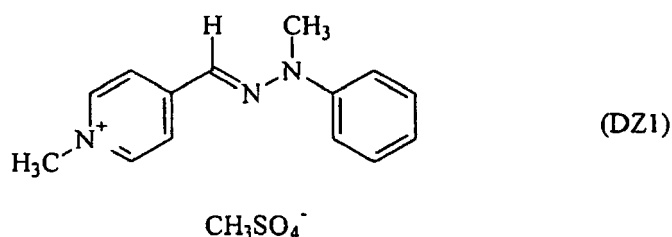
Además, los tintes según la invención pueden contener uno o varios colorantes de absorción directa para proporcionar tonalidades. Los tintes de absorción directa son, usualmente, nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, colorantes azoicos, antraquinonas e indofenoles. Los colorantes de absorción directa preferentes son los compuestos que se cono-

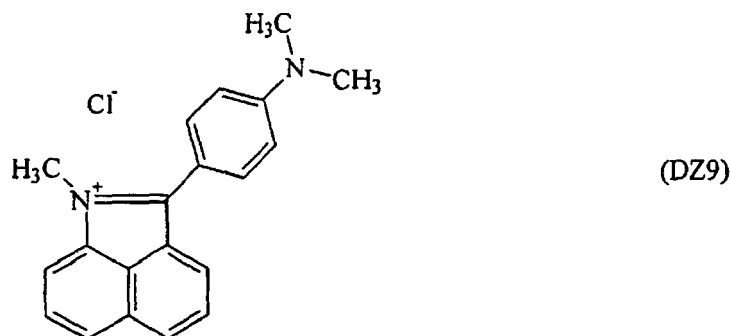
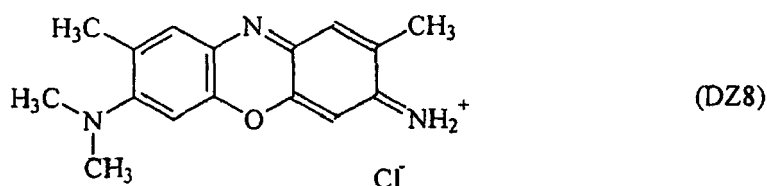
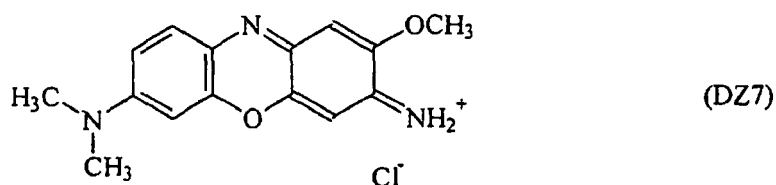
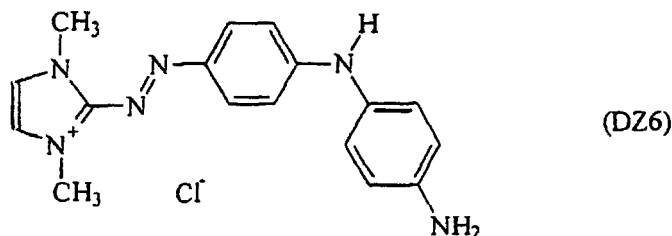
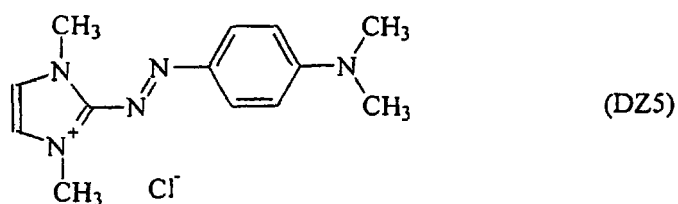
cen bajo la denominación internacional o bien bajo los nombres comerciales HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, HC Orange 1, Disperse Orange 3, Acid Orange 7, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, Acid Red 33, Acid Red 52, HC Red BN, Pigment Red 57:1, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 1, y Acid Black 52 así como el 1,4-diamino-2-nitrobenceno, el 2-amino-4-nitrofenol, el 1,4-bis-(β -hidroxietil)amino-2-nitrobenceno, el 3-nitro-4-(β -hidroxietil)aminofenol, el 2-(2'-hidroxietil)amino-4,6-dinitrofenol, el 1-(2'-hidroxietil)amino-4-metil-2-nitrobenceno, el 1-amino-4-(2'-hidroxietil)amino-5-cloro-2-nitrobenceno, el 4-amino-3-nitrofenol, el 1-(2'-ureidoetil)amino-4-nitrobenceno, el ácido 4-amino-2-nitrodifenilamino-2'-carboxílico, la 6-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina, la 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, el ácido picrámico y sus sales, el ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico y el 2-cloro-6-etilamino-1a-hidroxi-4-nitrobenceno.

Además, los agentes según la invención pueden contener un colorante catiónico de absorción directa. En este caso son especialmente preferentes

- (a) los colorantes catiónicos de trifenilmetano, tales como por ejemplo Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 y Basic Violet 14,
- (b) los sistemas aromáticos, que estén substituidos por un grupo nitrogenado cuaternario, tales como por ejemplo Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 y Basic Brown 17, así como
- (c) los colorantes de absorción directa, que contengan un heterociclo, que presente, al menos, un átomo de nitrógeno cuaternario, tales como los que se han citado en la publicación EP-A2-998 908, en las reivindicaciones 6 a 11, a la que se hace aquí referencia expresa.

Los colorantes de absorción directa catiónicos, preferentes del grupo (c) son, especialmente, los compuestos siguientes:





50 Los compuestos de las fórmulas (DZ1), (DZ3) y (DZ5), que se conocen también por las denominaciones Basic Yellow 87, Basic Orange 31 y Basic Red 51 son, de forma muy especialmente preferente, colorantes de absorción directa catiónicos del grupo (c).

55 Los colorantes de absorción directa, catiónicos, que son comercializados bajo la marca registrada Arianor® son, según la invención, también colorantes de absorción directa catiónicos muy especialmente preferentes.

60 Los agentes según la invención, de conformidad con esta forma de realización, contienen los colorantes de absorción directa preferentemente en cantidades comprendidas entre un 0,01 y un 20% en peso, referido al tinte en su conjunto.

65 Además, los tintes según la invención pueden contener también colorantes de origen natural tales como por ejemplo los que están contenidos en Henna rojo, Henna neutro, Henna negro, pétalos de manzanilla, madera de sándalo, té negro, corteza de frágula, salvia, corteza Campeche, raíz de rubia, catecú, cedro y raíz de alcaná.

Los tintes según la invención proporcionan ya a temperaturas fisiológicamente compatibles, situadas por debajo de los 45°C, tinciones intensas. Estos son adecuados por lo tanto especialmente para el teñido del cabello de los seres

humanos. Para la aplicación sobre el cabello de los seres humanos pueden incorporarse las composiciones según la invención usualmente en un soporte cosmético, acuoso. Los soportes cosméticos acuosos adecuados son, por ejemplo, las cremas, las emulsiones, los geles o incluso las soluciones formadoras de espuma, que contengan tensioactivos tales como por ejemplo los champúes u otras preparaciones que sean adecuadas para la aplicación sobre las fibras que contengan queratina.

Los agentes según la invención contienen, en otra forma de realización, además al menos un poliol alifático, lineal o ramificado, preferentemente en una cantidad comprendida entre un 2 y un 50% en peso, de forma especialmente preferente en una cantidad comprendida entre un 5 y un 30% en peso, referido respectivamente al peso del conjunto del tinte.

Los representantes preferentes de los polioles, que pueden ser empleados según la invención, se eligen entre un grupo formado por $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ con $n = 1$ hasta 14, el dipropilenglicol, el tripropilenglicol, la glicerina, la diglicerina, el 1,2-butanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 1,2-pentanodiol, el 2-metil-2,4-pentanodiol, el 4-metil-2-pentanol, el 1,2,6-hexanotriol y el 2-etil-1,3-hexanodiol. El etilenglicol es un poliol especialmente preferente.

Adicionalmente los tintes según la invención pueden contener al menos un polímero elegido entre el grupo formado por los polímeros aniónicos, anfóteros, catiónicos y no iónicos, especialmente elegidos entre los polímeros catiónicos y no iónicos. En este caso puede ser preferente, además, que los tipos de los polímeros precedentemente citados se deriven de polisacáridos y de sus derivados.

Los polímeros aniónicos que pueden ser empleados están constituidos por un polímero aniónico, que presenta grupos carboxilato y/o grupos sulfonato y/o grupos fosfato. Ejemplos de monómeros aniónicos, a partir de los cuales pueden estar constituidos tales polímeros son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el anhídrido del ácido maleico y el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. En este caso, los grupos ácidos pueden presentarse en su totalidad o en parte como sales de sodio, de potasio, de amonio, de monoetanolamonio o de trietanolamonio. Los monómeros preferentes son el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y el ácido acrílico.

Un ejemplo de un polímero aniónico con un grupo fosfato es el derivado de polisacárido que se comercializa bajo la marca registrada Structure[®] Zea (NATIONAL STARCH) (denominación INCI: Hydroxypropyl Starch Phosphate).

Otros polímeros aniónicos, que pueden ser empleados, contienen como único monómero o como comonómero el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, pudiendo presentarse el grupo de ácido sulfónico en su totalidad o en parte como sal de sodio, de potasio, de amonio, de monoetanolamonio o de trietanolamonio.

El polímero especialmente preferente es el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, que puede ser adquirido en el comercio, por ejemplo, bajo la denominación Rheothik[®] 11-80.

Dentro de esta forma de realización puede ser preferente emplear copolímeros constituidos por, al menos, un monómero aniónico y por, al menos, un monómero no ionógeno. Con relación a los monómeros aniónicos se hará referencia a las substancias anteriormente citadas. Los monómeros no ionógenos preferentes son la acrilamida, la metacrilamida, los ésteres del ácido acrílico, los ésteres del ácido metacrílico, la vinilpirrolidona, los éteres de vinilo y los ésteres de vinilo.

Otros copolímeros aniónicos son los copolímeros del ácido acrílico-acrilamida así como, especialmente, los copolímeros de la poliacrilamida con monómeros que contengan grupos de ácido sulfónico. Un copolímero aniónico de este tipo está constituido preferentemente por un 70 hasta un 55% en moles de acrilamida y por un 30 hasta un 45% en moles del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, presentándose los grupos de ácido sulfónico en su totalidad o en parte como sales de sodio, de potasio, de amonio, de monoetanolamonio o de trietanolamonio. Este copolímero puede presentarse también en estado reticulado, empleándose como agentes para la reticulación preferentemente compuestos poliolefinicamente insaturados tales como el tetraaliloxietano, la alilsucrosa, la alilpentaeritrita y la metilbisacrilamida. Un polímero de este tipo puede ser adquirido en el comercio bajo la denominación Sepigel[®] 305 de la firma SEPPIC. El empleo de esta mixtura, que contiene, además de los componentes polímeros, una mezcla de hidrocarburos (isoparafinas con 13-14 átomos de carbono) y un emulsionante no ionógeno (Laureth-7) se ha revelado como especialmente ventajosa en el ámbito de las enseñanzas según la invención.

También los copolímeros de acriloldimetiltaurato de sodio, que son comercializados bajo la denominación de Simulgel[®] 600 como mixtura con isohexadecano y Polysorbat-80 se han revelado especialmente activos de conformidad con la invención.

Del mismo modo, los homopolímeros aniónicos preferentes son los ácidos poliacrílicos no reticulados y reticulados. En este caso los agentes reticulantes preferentes pueden ser los aliléteres de la pentaeritrita, de la sucrosa y del propileno. Tales compuestos pueden ser adquiridos en el comercio por ejemplo bajo la denominación Carbopol[®].

De igual modo, son polímeros que contienen colorantes los copolímeros constituidos por el anhídrido del ácido maleico y el metilviniléter, especialmente aquellos con reticulantes. Un copolímero de ácido maleico-metilviniléter, reticulado con 1,9-decadieno, puede ser adquirido en el comercio bajo la denominación Stabileze[®] QM.

ES 2 290 910 T3

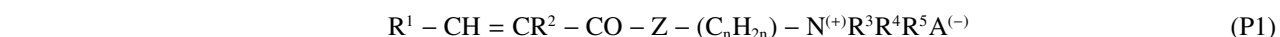
Además, pueden emplearse como polímeros los polímeros anfóteros. Se entenderán por la expresión de polímeros anfóteros tanto aquellos polímeros que contengan en la molécula tanto grupos amino libres así como también grupos -COOH o -SO₃H libres y que sean capaces de formar sales internas, así como también los polímeros zwitteriónicos, que contengan en la molécula grupos de amonio cuaternario y grupos -COO- o -SO₃-, y aquellos polímeros que contengan conjuntamente los grupos -COOH o -SO₃H y grupos de amonio cuaternario.

Un ejemplo de un anfopolímero, que puede ser empleado de conformidad con la invención, es la resina acrílica que puede ser adquirida bajo la denominación Amphomer[®], que representa un copolímero constituido por el metacrilato de terc.-butilaminoetilo, la N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)acrilamida así como por dos o más monómeros del grupo formado por el ácido acrílico, el ácido metacrílico y sus monoésteres.

Otros polímeros anfóteros, que pueden ser empleados de conformidad con la invención, son los compuestos que han sido citados en la solicitud de patente británica publicada, no examinada 2 104 091, en la memoria descriptiva de la solicitud de patente europea publicada, no examinada 47 714, en la memoria descriptiva de la solicitud de patente europea publicada, no examinada 217 274, en la memoria descriptiva de la solicitud de patente europea publicada, no examinada 283 817 y en la memoria descriptiva de la solicitud de patente alemana publicada, no examinada 28 17 369.

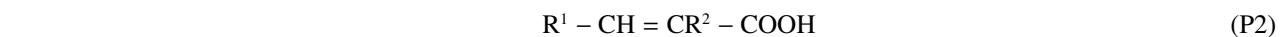
Los polímeros anfóteros, empleados de manera preferente, son aquellos polímeros que están compuestos esencialmente por

(a) monómeros con grupos de amonio cuaternario de la fórmula general P1,



en la que R¹ y R² significan, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo metilo y R³, R⁴ y R⁵ significan, independientemente entre sí, grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, Z significa un grupo NH o un átomo de oxígeno, n significa un número entero comprendido entre 2 y 5 y A⁽⁻⁾ significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico y

(b) ácidos carboxílicos monómeros de la fórmula general P2,

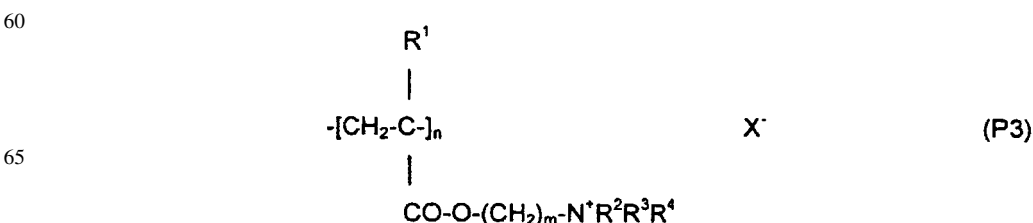


en los que R¹ y R² significan, independientemente entre sí, hidrógeno o grupos metilo.

Estos compuestos pueden emplearse tanto directamente como también en forma de sal, que se obtiene mediante neutralización de los polímeros, por ejemplo con un hidróxido alcalino. Con relación a los detalles referentes a la obtención de estos polímeros se hará referencia expresa al contenido de la memoria descriptiva de la solicitud de patente alemana publicada, no examinada 39 29 973. Son muy especialmente preferentes aquellos polímeros, en los cuales hayan sido empleados monómeros de la fórmula P1, en los cuales R³, R⁴ y R⁵ signifiquen grupos metilo, Z signifique un grupo NH y A⁽⁻⁾ signifique un ión halogenuro, metoxisulfato o etoxisulfato; el cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio es un monómero especialmente preferente según la fórmula P1. El ácido acrílico será especialmente preferente como monómero de la fórmula P2 para los polímeros citados.

Se entenderán por polímeros catiónicos aquellos polímeros que presenten en la cadena principal y/o en las cadenas laterales grupos que puedan ser catiónicos de manera "temporal" o de manera "permanente". Como polímeros de este tipo de conformidad con la invención "permanentemente catiónicos" se denominan aquellos polímeros que, independientemente del valor del pH del agente, presenten un grupo catiónico. Por regla general éstos son aquellos polímeros que contengan un átomo de nitrógeno cuaternario, por ejemplo en forma de un grupo amonio. Los grupos catiónicos preferentes son los grupos de amonio cuaternario. Especialmente se han acreditado como especialmente adecuados aquellos polímeros en los cuales estén enlazados los grupos de amonio cuaternario a través de un grupo hidrocarbonado con 1 hasta 4 átomos de carbono con una cadena principal polímera constituida por ácido acrílico, por ácido metacrílico o por sus derivados.

Los polímeros catiónicos especialmente preferentes son aquellos homopolímeros de la fórmula general P3,



ES 2 290 910 T3

en la que $R^1 = -H$ o $-CH_3$, R^2 , R^3 y R^4 se eligen, independientemente entre sí, entre los grupos alquilo, alquenilo o hidroxialquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, $m = 1, 2, 3$ o 4 , n significa un número natural y X^- es un anión orgánico o inorgánico fisiológicamente compatible, así como copolímeros, fundamentalmente constituidos por las unidades monómeras indicadas en la fórmula P3 así como por unidades monómeras no ionógenas. En el ámbito de estos polímeros son preferentes de conformidad con la invención aquellos en los cuales, al menos se cumpla una de las condiciones siguientes según la fórmula P3:

- R^1 significa un grupo metilo,
- R^2 , R^3 y R^4 significan grupos metilo,
- m tiene el valor 2.

Como contraión X^- fisiológicamente compatible, según la fórmula P3, entran en consideración, especialmente, los iones halogenuro, los iones sulfato, los iones fosfato, los iones metosulfato así como los iones orgánicos tales como los iones lactato, citrato, tartrato y acetato. Son preferentes los iones halogenuro, especialmente el cloruro.

Un homopolímero especialmente adecuado es el poli(cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio) reticulado, en caso deseado, con la denominación INCI Polyquaternium-37. La reticulación puede llevarse a cabo, en caso deseado, con ayuda de compuestos poliolefinicamente insaturados, por ejemplo el divinilbenceno, el tetraaliloxietano, la metilenbisacrilamida, el dialiléter, el polialilpoligliceriléter, o los aliléteres de azúcares o de derivados sacáricos tales como el eritritol, el pentaeritritol, el arabitol, el manitol, el sorbitol, la sucrosa o la glucosa. La metilenbisacrilamida es un reactivo reticulante preferente.

El homopolímero se emplea preferentemente en forma de una dispersión polímera no acuosa, que presente un contenido en polímero no mayor que el 30% en peso. Tales dispersiones polímeras pueden adquirirse en el comercio bajo las denominaciones Salcare® SC 95 (proporción en polímero aproximadamente 50%, otros componentes: aceite mineral (denominación INCI: Mineral Oil) y tridecil-polioxipropilen-polioxietilen-éter (denominación INCI: PPG-1-Trideceth-6)) y Salcare® SC 96 (proporción en polímero aproximadamente 50%, otros componentes: mezcla de diésteres del polietilenglicol con una mezcla formada por ácido caprílico y ácido caprílico (denominación INCI: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) y tridecil-polioxipropilen-polioxietilen-éter (denominación INCI: PPG-1-Trideceth-6)).

Los copolímeros con unidades monómeras según la fórmula P3 contienen como unidades monómeras no ionógenas preferentemente la acrilamida, la metacrilamida, los ésteres de alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono del ácido acrílico y los ésteres de alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono del ácido metacrílico. Entre estos monómeros no ionógenos es especialmente preferente la acrilamida. También estos copolímeros pueden estar reticulados, como ocurre en el caso de los homopolímeros anteriormente descritos. El copolímero preferente, de conformidad con la invención, es el copolímero reticulado de acrilamida-cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio. Tales copolímeros, en los que están presentes los monómeros en una relación en peso de aproximadamente 20:80, pueden ser adquiridos en el comercio como dispersión polímera no acuosa aproximadamente al 50% bajo la denominación Salcare® SC 92.

Otros polímeros catiónicos preferentes son, por ejemplo

- los derivados cuaternizados de la celulosa, como los que pueden ser adquiridos en el comercio bajo las denominaciones Celquat® y Polymer JR®. Son derivados cuaternizados de la celulosa preferentes los compuestos Celquat® H 100, Celquat® L 200 y Polymer JR®400,
- los alquilpoliglicósidos catiónicos según la publicación DE-PS 44 13 686,
- la miel cationizada, por ejemplo el producto comercial Honeyquat® 50,
- los derivados catiónicos de guar, tales como, especialmente, los productos comercializados bajo los nombres comerciales Cosmedia®Guar (COGNIS), N-Hance® 3000, N-Hance® 3196, N-Hance® 3205, N-Hance® 3215 (todos AQUALON) y Jaguar® (RHODIA),
- los polisiloxanos con grupos cuaternarios, como por ejemplo los productos que pueden ser adquiridos en el comercio Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), Dow Corning® 929 Emulsion (que contiene una silicona hidroxil-aminomodificada, que se denomina también amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) así como Abil®-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxano dicuaternario, Quaternium-80),
- sales polímeras de dimetildialilamonio y sus copolímeros con ésteres y con amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico. Los productos, que pueden ser adquiridos en el comercio bajo las denominaciones Merquat®100 (poli(cloruro de dimetildialilamonio)) y Merquat®550 (copolímero de cloruro de dimetildialilamonio-acrilamida) son ejemplos de tales polímeros catiónicos,

ES 2 290 910 T3

- los copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternarios del acrilato y del metacrilato de dialquilaminoalquilo, tales como por ejemplo los copolímeros de vinilpirrolidona-metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizados con sulfato de dietilo. Tales compuestos pueden ser adquiridos en el comercio bajo las denominaciones Gafquat®734 y Gafquat®755,

- los copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de vinilimidazolium, como los que son ofrecidos bajo las denominaciones Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 y HM 552,

- el alcohol polivinílico cuaternizado,

así como los polímeros conocidos bajo las denominaciones

- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 y
- Polyquaternium 27 con átomos de nitrógeno cuaternarios en la cadena polímera principal.

Del mismo modo pueden emplearse como polímeros catiónicos los polímeros conocidos bajo las denominaciones Polyquaternium-24 (producto comercial por ejemplo Quatrisoft® LM 200). Del mismo modo pueden emplearse de conformidad con la invención los copolímeros de la vinilpirrolidona, tales como Copolymer 845 (fabricante: ISP), Gaffix® VC 713 (fabricante: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 y Luviquat® MS 370 que pueden ser adquiridos como productos comerciales.

Otros polímeros catiónicos, de conformidad con la invención, son los denominados polímeros “temporalmente catiónicos”. Estos polímeros contienen usualmente un grupo amino, que se presenta como grupo de amonio cuaternario y, por lo tanto, en estado catiónico, a determinados valores del pH. Son preferentes, por ejemplo, el quitosano y sus derivados, como los que están libremente disponibles en el comercio bajo los nombres comerciales Hydagen® CMF, Hydagen® HCMF, Kytamer® PC y Chitolam® NB/101. Los quitosanos son quitinas desacetiladas, que pueden ser adquiridas en el comercio con diversos grados de desacetilación y con diversos grados de degradación (pesos moleculares). Su obtención está descrita, por ejemplo, en la publicación DE 44 40 625 A1 y en la publicación DE 1 95 03 465 A1.

Los quitosanos que son adecuados de una manera especialmente buena presentan un grado de desacetilación del 80% como mínimo y un peso molecular de $5 \cdot 10^5$ hasta $5 \cdot 10^6$ (g/mol).

Para la obtención de las preparaciones según la invención tiene que transformarse el quitosano en su forma de sal. Esto puede llevarse a cabo mediante disolución en ácidos acuosos diluidos. Como ácidos son adecuados tanto los ácidos minerales, tales como por ejemplo el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico así como también los ácidos orgánicos, por ejemplo los ácidos carboxílicos, los ácidos policarboxílicos y los ácidos hidroxicarboxílicos de bajo peso molecular. Además pueden emplearse también ácidos alquilsulfónicos de elevado peso molecular o ácidos alquilsulfúricos o ácidos organofosforados, en tanto en cuanto éstos presenten la compatibilidad fisiológica necesaria. Los ácidos adecuados para la transformación del quitosano en la forma de sal son, por ejemplo, el ácido acético, el ácido glicólico, el ácido tartárico, el ácido málico, el ácido cítrico, el ácido láctico, el ácido 2-pirrolidinon-5-carboxílico, el ácido benzoico o el ácido salicílico, preferentemente se emplearán ácidos hidroxicarboxílicos de bajo peso molecular tales como por ejemplo el ácido glicólico o el ácido láctico.

Los polímeros no iónicos preferentemente empleados se eligen entre:

- los copolímeros de vinilpirrolidona/ésteres de vinilo, como los que se comercializan por ejemplo bajo la marca registrada Luviskol® (BASF). También son polímeros no iónicos preferentes el Luviskol® VA 64 y el Luviskol® VA 73, que son, respectivamente, copolímeros de vinilpirrolidona/acetato de vinilo,

- la celulosa y sus derivados, especialmente los éteres de celulosa, tales como la hidroxipropilcelulosa, la hidroxietilcelulosa y la metilhidroxipropilcelulosa, como los que se comercializan, por ejemplo, bajo las marcas registradas Klucel® (denominación INCI: hidroxipropilcelulosa), Culminal® (denominación INCI: hidroxipropilcelulosa) y Benecel® (denominación INCI: hidroxipropil metilcelulosa) (todos AQUALON) así como Natrosol® (AQUALON), especialmente Natrosol® 250 HR (denominación INCI: hidroxietilcelulosa) y Natrosol® Plus 330 CS (denominación INCI: cetilhidroxietilcelulosa),

- el guar y sus derivados, como los que se comercializan, por ejemplo, bajo las marcas registradas N-Hance® HP-40 (AQUALON),

- las fracciones de almidón y sus derivados, tales como por ejemplo la amilosa, la amilopectina y la dextrina, la goma laca que puede ser adquirida por ejemplo bajo los nombres comerciales Amaze® y Structure® Solanance (NATIONAL STARCH),

ES 2 290 910 T3

- las polivinilpirrolidonas, que se comercializan, por ejemplo, bajo la denominación Luviskol® (BASF),
- el agar-agar, los alginatos, la goma xantano, la goma arábica, la goma de Karaya, el harina de algarroba, la goma de semillas de linaza, los dextranos.

Es especialmente preferente emplear un polímero no iónico tal, que se derive de un polisacárido, tal como de la celulosa y de sus derivados, de las fracciones del almidón y sus derivados, del guar y de sus derivados.

Los polímeros se emplearán según la invención preferentemente en cantidades comprendidas entre un 0,05 y un 5% en peso, referido al conjunto de la composición. Son especialmente preferentes las cantidades comprendidas entre un 0,25 y un 2% en peso.

Además, los agentes según la invención pueden contener todos los productos activos, aditivos y productos auxiliares conocidos para este tipo de preparaciones. En muchos casos los agentes contienen, al menos, un tensioactivo, siendo adecuados en principio tanto los tensioactivos aniónicos como también los tensioactivos zwitteriónicos, anfotéricos, no iónicos y catiónicos. En muchos casos se ha revelado sin embargo conveniente que los tensioactivos se elijan entre los tensioactivos aniónicos, zwitteriónicos o no iónicos.

Como tensioactivos aniónicos son adecuados, en las preparaciones según la invención, todos los productos tensioactivos aniónicos adecuados para el empleo sobre el cuerpo humano. Éstos se caracterizan por un grupo aniónico, solubilizante en agua, tal como por ejemplo un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y por un grupo alquilo lipófilo con aproximadamente 10 hasta 22 átomos de carbono. Además pueden estar contenidos en la molécula grupos de glicoléter o de poliglicoléter, grupos éster, grupos éter y grupos amido así como grupos hidroxilo. Ejemplos de los tensioactivos aniónicos adecuados son, respectivamente en forma de las sales de sodio, de potasio y de amonio así como en forma de las sales de mono-, di- y trialcanolamonio con 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcohol,

- los ácidos grasos lineales con 10 hasta 22 átomos de carbono (jabones),
- los ácidos etercarboxílicos de la fórmula $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, en la que R significa un grupo alquilo lineal con 10 hasta 22 átomos de carbono y $x = 0$ o 1 hasta 16,
- los acilsarcósidos con 10 hasta 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- los acilauridos con 10 hasta 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- los acilsetionatos con 10 hasta 18 átomos de carbono en el grupo acilo,
- los ésteres de monoalquilo y de dialquilo del ácido sulfosuccínico, con 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y los ésteres de monoalquilpolioxietilo del ácido sulfosuccínico con 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y con 1 hasta 6 grupos oxietilo,
- los alcanosulfonatos lineales con 12 hasta 18 átomos de carbono,
- los sulfonatos de alfa-olefina lineales con 12 hasta 18 átomos de carbono,
- los ésteres de metilo de los ácidos alfa-sulfograsos, de ácidos grasos con 12 hasta 18 átomos de carbono,
- los sulfatos de alquilo y los alquilpoliglicolétersulfatos de la fórmula $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, en la que R es un grupo alquilo preferentemente lineal con 10 hasta 18 átomos de carbono y $x = 0$ o 1 hasta 12,
- las mezclas de los hidroxisulfonatos tensioactivos según la publicación DE-A-37 25 030,
- los hidroxialquilenpropilenglicoléteres y/o los hidroxialquilenpropilen-glicoléteres sulfatados según la publicación DE-A-37 23 354,
- los sulfonatos de los ácidos grasos insaturados con 12 hasta 24 átomos de carbono y con 1 hasta 6 dobles enlaces según la publicación DE-A-39 26 344,
- los ésteres del ácido tartárico y del ácido cítrico con alcoholes, que representen productos de adición de aproximadamente 2 hasta 15 moléculas de óxido de etileno y/o de óxido de propileno sobre alcoholes grasos con 8 hasta 22 átomos de carbono.

Los tensioactivos aniónicos preferentes son los sulfatos de alquilo, los alquilpoliglicolétersulfatos y los ácidos etercarboxílicos con 10 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y con hasta 12 grupos, inclusive, de glicoléter en la molécula así como, especialmente, las sales de los ácidos carboxílicos con 8 hasta 22 átomos de carbono, saturados y, especialmente, insaturados, tales como el ácido oleico, el ácido esteárico, el ácido isoesteárico y el ácido palmítico.

ES 2 290 910 T3

Se denominan como tensioactivos zwitteriónicos aquellos compuestos tensioactivos que porten en la molécula, al menos un grupo de amonio cuaternario y, al menos, un grupo $-\text{COO}^{(-)}$ o $-\text{SO}_3^{(-)}$. Los tensioactivos zwitteriónicos especialmente adecuados son, especialmente, las betaínas tales como los glicinatos de N-alkil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el glicinato de cocoalkil-dimetilamonio, los glicinatos de N-acil-aminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el glicinato de cocoacilaminopropil-dimetilamonio, y las 2-alkil-3-carboximetil-3-hidroxietyl-imidazolininas con, respectivamente, 8 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo en el grupo acilo así como el glicinato de cocoacilaminoethylhidroxietilcarboximetilo. Un tensioactivo zwitteriónico preferente es el derivado de amida de ácido graso conocido bajo la denominación CTFA cocamidopropil betaína.

Se entenderán por tensioactivos anfólicos aquellos compuestos tensioactivos que contengan además de un grupo alquilo o de un grupo acilo con 8 hasta 18 átomos de carbono en la molécula, al menos un grupo amino libre y, al menos, un grupo $-\text{COOH}$ o un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ y que sean capaces de formar sales internas. Ejemplos de los tensioactivos anfólicos adecuados son las N-alkilglicinas, los ácidos N-alkilpropiónicos, los ácidos N-alkilaminobutíricos, los ácidos N-alkiliminodipropiónicos, las N-hidroxietyl-N-alkilamidopropil-glicinas, las N-alkilaurinas, las N-alkilsarcosinas, los ácidos 2-alkilamino-propiónicos y los ácidos alkilaminoacéticos con, respectivamente, 8 hasta 18 átomos de carbono aproximadamente en el grupo alquilo. Los tensioactivos anfólicos especialmente preferentes son el aminopropionato de N-cocoalkilo, el aminopropionato de cocoacilaminoethyl y la acilsarcosina con 12 a 18 átomos de carbono.

Los tensioactivos no iónicos contienen como grupo hidrófilo por ejemplo un grupo propilo, un grupo polialquilenglicoléter o una combinación formada por grupos propilo y por grupos poliglicoléter. Tales compuestos son, por ejemplo

- los productos de adición de 2 hasta 30 moles de óxido de etileno y/o de 0 hasta 5 moles de óxido de propileno sobre alcoholes grasos lineales con 8 hasta 22 átomos de carbono, sobre ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono y sobre alkilfenoles con 8 hasta 15 átomos de carbono en el grupo alquilo,
- los monoésteres y los diésteres de los ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono de los productos de adición de 1 hasta 30 moles de óxido de etileno sobre glicerina,
- los alkilmonoglicósidos y los alkiloligoglicósidos con 8 hasta 2 átomos de carbono y sus análogos etoxilados,
- los productos de adición de 5 hasta 60 moles de óxido de etileno sobre aceite de ricino y sobre aceite de ricino endurecido,
- los productos de adición de óxido de etileno sobre los ésteres de sorbitán de los ácidos grasos,
- los productos de adición del óxido de etileno sobre las alcanolamidas de los ácidos grasos.

Ejemplos de tensioactivos catiónicos, que pueden ser empleados en los agentes según la invención son, especialmente, los compuestos de amonio cuaternario. Son preferentes los halogenuros de amonio tales como los cloruros de alkiltrimetilamonio, los cloruros de dialkildimetilamonio y los cloruros de trialquilmetilamonio, por ejemplo el cloruro de cetiltrimetilamonio, el cloruro de esteariltrimetilamonio, el cloruro de diestearildimetilamonio, el cloruro de laurildimetilamonio, el cloruro de laurildimetilbencilamonio y el cloruro de tricetilmetilamonio. Los hidrolizados de proteína cuaternizados representan otros tensioactivos catiónicos, que pueden ser empleados según la invención.

Según la invención, son igualmente adecuados los aceites de silicona catiónicos tales como, por ejemplo, los productos que pueden ser adquiridos en el comercio Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), Dow Corning 929 Emulsion (que contiene una silicona modificada por hidroxilamino, que se denomina también como amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) así como Abil®-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxano dicuaternario, Quaternium-80).

Las alkilamidoaminas, especialmente las amidoaminas de los ácidos grasos como la estearilamidopropildimetilamina que puede ser adquirida bajo la denominación Tego Amid®S 18, se caracterizan, además de por un buen efecto acondicionador, especialmente por su buena aptitud a la biodegradación.

Del mismo modo, pueden biodegradarse de una manera muy buena los compuestos cuaternarios de ésteres, que se denominan “ésterquats”, como los metosulfatos de metilhidroxialkildialcoiloxialquilamonio que se comercializan bajo la marca registrada Stepantex®.

Un ejemplo de un derivado sacárico cuaternario, que puede ser empleado como tensioactivo catiónico, está representado por el producto comercial Glucquat®100, que es, según la nomenclatura CTFA un “Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride”.

Los compuestos con grupos alquilo, empleados como tensioactivos, pueden estar constituidos respectivamente por sustancias unitarias. Sin embargo es preferente por regla general, partir para la fabricación de estos productos de

ES 2 290 910 T3

materias primas vegetales o animales naturales de tal manera, que se obtengan mezclas de sustancias con longitudes diferentes de las cadenas alquilo, que dependerán respectivamente de la materia prima.

En el caso de los tensioactivos, que representen productos de adición de óxido de etileno y/o de óxido de propileno sobre alcoholes grasos o los derivados de estos productos de adición, pueden emplearse tanto productos con una distribución de los homólogos "normal" así como también con una distribución de los homólogos restringida. En este caso se entenderán por mezclas con una distribución "normal" de los homólogos aquellas mezclas de homólogos que se obtienen mediante la reacción de alcoholes grasos y de óxidos de alquileo mediante el empleo de metales alcalinos, de hidróxidos de metales alcalinos o de alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Por el contrario se obtendrán distribuciones restringidas de los homólogos cuando se utilicen como catalizadores, por ejemplo, las hidrotalcitas, las sales de los metales alcalinotérreos de los ácidos etercarboxílicos, los óxidos, los hidróxidos o los alcoholatos de los metales alcalinotérreos. Puede ser preferente el empleo de productos con una distribución restringida de los homólogos.

Los tensioactivos se emplearán preferentemente en concentraciones comprendidas entre un 0,5 y un 30% en peso, referido al peso de la composición.

Los agentes, según la invención, pueden contener, adicionalmente, un alcohol graso. Se entenderá por alcoholes grasos aquellos monoalcoholes alifáticos primarios con un resto hidrocarbonado alifático, lineal o ramificado, con 6 hasta 30 átomos de carbono y 0 y/o 1, 2 o 3 dobles enlaces. Ejemplos típicos son el alcohol caprónico, el alcohol caprílico, el alcohol 2-etilhexílico, el alcohol caprínico, el alcohol laurílico, el alcohol isotridecílico, el alcohol miristílico, el alcohol cetílico, el alcohol palmoleílico, el alcohol estearílico, el alcohol isoestearílico, el alcohol oleílico, el alcohol elaidílico, el alcohol petroselinico, el alcohol linolílico, el alcohol linolenílico, el alcohol elaeoestearílico, el alcohol araquílico, el alcohol gadoleílico, el alcohol behenílico, el alcohol erucílico y el alcohol brasidílico así como sus mezclas industriales, que se forman por ejemplo en la hidrogenación a alta presión de los ésteres de metilo industriales a base de grasas y de aceites o de aldehídos procedentes de la oxosíntesis de Roelen así como lo que se obtienen como fracción monómera en la dimerización de los alcoholes grasos insaturados. Son preferentes los alcoholes grasos industriales con 12 hasta 18 átomos de carbono tales como por ejemplo los alcoholes grasos de coco, de palma, de semillas de palma o de sebo.

Los agentes según la invención pueden contener, adicionalmente, un cuerpo oleaginoso. Como cuerpos oleaginosos entran en consideración, por ejemplo, los alcoholes de Guerbet a base de alcoholes grasos con 6 hasta 18, preferentemente con 8 hasta 10 átomos de carbono, los ésteres de los ácidos grasos lineales con 6 hasta 22 átomos de carbono con alcoholes grasos lineales con 6 hasta 22 átomos de carbono, los ésteres de los ácidos carboxílicos con 6 hasta 13 átomos de carbono ramificados con alcoholes grasos con 6 hasta 22 átomos de carbono lineales, los ésteres de los ácidos grasos con 6 hasta 22 átomos de carbono lineales con alcoholes ramificados, especialmente con el 2-etilhexanol, los ésteres de los ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polivalentes (tales como, por ejemplo, el propilenglicol, el dimerdiol o el trimetriol) y/o con los alcoholes de Guerbet, los triglicéridos a base de ácidos grasos con 6 hasta 10 átomos de carbono, las mezclas líquidas de monoglicéridos/diglicéridos/triglicéridos a base de ácidos grasos con 6 hasta 18 átomos de carbono, los ésteres de los alcoholes grasos con 6 hasta 22 átomos de carbono y/o los alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, especialmente el ácido benzoico, los aceites vegetales, los alcoholes primarios ramificados, los ciclohexanos substituidos, los carbonatos de alcoholes grasos con 6 hasta 22 átomos de carbono lineales, los carbonatos de Guerbet, los ésteres del ácido benzoico con alcoholes con 6 hasta 22 átomos de carbono lineales y/o ramificados (por ejemplo Finsolv® TN), los dialquiléteres, los productos de apertura del anillo tales como los ésteres epoxidados de los ácidos grasos con polioles, los aceites de sílica y/o los hidrocarburos alifáticos o bien nafténicos.

Otros productos activos, auxiliares y aditivos son, por ejemplo

- los estructurantes tales como la glucosa y el ácido maleico,
- los compuestos acondicionadores del cabello, tales como los fosfolípidos, especialmente la lecitina de soja, la lecitina de huevo y la cefalina, así como los aceites de sílica,
- los hidrolizados de proteína, especialmente los hidrolizados de elastina, de colágeno, de queratina, de lactalbúmina, de proteína de soja y de proteína de trigo, sus productos de condensación con ácidos grasos así como los hidrolizados cuaternizados de proteína,
- las esencias perfumantes, el dimetilisorbido y las ciclodextrinas,
- los productos activos contra la caspa tales como Piroctone Olamine y Cinc Omadine,
- otras sustancias para el ajuste del valor del pH,
- productos activos tales como el pantenol, el ácido pantoténico, la alantoína, los ácidos pirrolidoncarboxílicos y sus sales, los extractos vegetales y las vitaminas,
- la colesteroína,

- los agentes protectores contra la luz,
- los generadores de consistencia tales como los ésteres sacáricos, los ésteres de poliol o los poliálquiléteres,
- las grasas y las ceras tales como el esperma de ballena, la cera de abejas, la cera de Montana, las parafinas, los alcoholes grasos y los ésteres de los ácidos grasos,
- las alcanolamidas de los ácidos grasos,
- los formadores de complejos tales como el EDTA, el NTA y los ácidos fosfónicos,
- los productos de hinchamiento y de penetración tales como el propilenglicolmonoetiléter, los carbonatos, los hidrógenocarbonatos, las guanidinas, las ureas así como los fosfatos primarios, secundarios y terciarios, los imidazoles, los taninos, el pirrol,
- los agentes para dar turbidez tales como látex,
- los agentes nacarantes tales como el monoestearato y el diestearato de etilenglicol,
- los agentes propulsores tales como mezclas de propano-butano, el N₂O, el dimetiléter, el CO₂ y el aire así como
- los antioxidantes.

Un segundo objeto de la invención consiste en un procedimiento para el teñido de fibras que contienen queratina, especialmente los cabellos humanos, en el cual se aplica sobre el cabello un agente del primer objeto de la invención y, al cabo de un tiempo de actuación, se elimina de nuevo por lavado del cabello.

Los componentes según la invención A, B1 y B2 pueden aplicarse sobre el cabello como componentes proporcionadores de color bien simultáneamente o bien también sucesivamente, es decir en un procedimiento con varias etapas, sin que tenga importancia cual de los componentes sea aplicado en primer lugar. Por regla general se aplicarán los componentes conjuntamente con un soporte cosmético, que contenga agua, en una cantidad de 100 g, se deja aproximadamente durante 30 minutos en el mismo y, a continuación, se elimina por enjuagado o se elimina por lavado con un champú capilar usual en el comercio.

En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención se mezclará el tinte según la invención, inmediatamente antes de la aplicación, a partir de una primera composición, que contenga el componente A, con una segunda composición, que contenga los componentes B1 y B2.

Es preferente que la primera composición tenga un valor del pH comprendido entre 1 y 7, preferentemente comprendido entre 3 y 6, y que la segunda composición se ajuste a un valor del pH comprendido entre 2 y 11. El valor del pH de la mezcla de aplicación, lista para su uso, se encuentra comprendido usualmente entre 2 y 11, preferentemente comprendido entre 6 y 10. Cuando ambas composiciones sean líquidas, el comportamiento a la mezcla será óptima cuando la primera composición tenga una viscosidad comprendida entre 50 y 100.000 mPas y que la segunda composición tenga una viscosidad comprendida entre 15.000 y 150.000 mPas. La mezcla para la aplicación adquiere una viscosidad comprendida entre 5.000 y 50.000 mPas, ésta puede aplicarse fácilmente y permite una rápida penetración de los componentes formadores del color en el cabello. Todas las viscosidades se determinan a 20°C con un viscosímetro de rotación con el husillo Nr. 4.

Las sales de amonio o las sales metálicas, que están contenidas facultativamente, pueden añadirse individualmente o en mezcla con otros componentes. También es posible un tratamiento previo de las fibras con la solución salina.

Cuando el tinte contenga además de los componentes A, B1 y B2, también peróxido de hidrógeno como agente oxidante químico o una mezcla de agentes oxidantes, que contenga peróxido de hidrógeno, en caso dado en combinación con peroxocompuestos orgánicos tales como los persulfatos o los peroxodisulfatos, el valor del pH del tinte, que contiene peróxido de hidrógeno, estará comprendido preferentemente en el intervalo desde pH 7 hasta pH 11, de forma especialmente preferente desde pH 8 hasta pH 10. El agente oxidante puede mezclarse con el tinte para el cabello inmediatamente antes de su aplicación y la mezcla puede aplicarse sobre el cabello. Cuando los compuestos del componente A y los compuestos de los componentes B1 y B2 se apliquen sucesivamente sobre el cabello, en un procedimiento con dos etapas, se empleará el agente oxidante en una de las dos etapas del procedimiento junto con el correspondiente componente proporcionador del color. Con esta finalidad podrá confeccionarse el agente oxidante con el componente A en un recipiente o podrán confeccionarse de manera independiente.

Los componentes según la invención A, B1 y B2 pueden almacenarse bien por separado o conjuntamente, bien en una preparación líquida hasta pastosa (acuosa o anhidra) o como polvo seco. Cuando los componentes se almacenen conjuntamente en una preparación líquida, ésta debería estar ampliamente exenta de agua para evitar una reacción de los componentes. En el caso de un almacenamiento por separado se mezclarán íntimamente entre sí los componentes

ES 2 290 910 T3

reactivos sólo inmediatamente antes de la aplicación. En el caso del almacenamiento en seco se añadirá como paso previo a la aplicación, usualmente, una cantidad definida de agua caliente (30°C hasta 80°C) y se preparará una mezcla homogénea.

5 Ejemplos

Todas las indicaciones cuantitativas están dadas en porcentaje en peso (% en peso, en tanto en cuanto no se caractericen de otro modo. Se han empleado como materias primas los productos comerciales siguientes:

10	Hydrenol® D	alcohol graso con 16 hasta 18 átomos de carbono (denominación INCI: Cetearyl alcohol) (Cognis Alemania)
	Lorol® techn.	alcohol graso con 12 hasta 18 átomos de carbono (denominación INCI: Coconut alcohol) (Cognis Alemania)
15	Eumulgin® B 2	alcohol cetilestearílico con aproximadamente 20 unidades de EO (denominación INCI: Ceteareth-20) (Cognis Alemania)
20	Turpinal® SL	ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (denominación INCI: Etidronic Acid, Aqua (Water)) (Solutia)
	Natrosol® 250HR	hidroxietilcelulosa (denominación INCI: Hydroxyethylcellulose) (Hercules).

25 Se prepararon, según procedimientos conocidos, los componentes siguientes:

TABLA 1

Crema colorante

30

35

40

45

50

55

60

65

	H1	H2	H3	H4	H5	H6
Hydrenol® D	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50
Lorol® techn.	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Eumulgin® B2	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
2-(2-Hidroxietil)-p-fenilendiamina	-	-	-	-	2,00	1,00
2-(2,4-Diaminofenoxi)etanol	-	1,93	0,96	-	-	-
1,3-Bis(2,4-diaminofenoxi)-propano 4 HCl	3,76	-	1,88	-	-	-
2,10-Bis(2,5-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano 4 HCl	-	-	-	4,21	-	2,11
Turpinal® SL	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Vidrio soluble sódico 40/42	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Perfume	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Monoetanolamina			hasta pH 9,4			
Agua destilada			hasta 100			

ES 2 290 910 T3

TABLA 2

Gel

		Gel
	p-Toluenosulfonato de 4-formil-1-metil-quinolinium	2,75
	Etilenglicol	15,00
	Agente para la conservación	1,20
	Natrosol® 250HR	1,00
	Perfume	0,10
	Agua destilada	ad 100

25 Toma de color

El componente de gel se mezcla en la relación en peso de 1:1 con una de las cremas de colorantes y se aplica sobre trenzas igualadas (2 g de mezcla colorante por 1 g de cabello). Al cabo de un tiempo de actuación de 30 minutos a 32°C se elimina por enjuagado la mezcla colorante y se lava con champú.

Se tiñeron 4 trenzas igualadas por cada mezcla colorante.

Obtención de las trenzas igualadas

Se preparan trenzas igualadas anudándose en el centro trenzas con una longitud de 18 cm con una proporción de encanecimiento del 80% (firma Kerling) y se tiñen de rubio en la parte superior una vez con Poly Blonde Ultra (firma Schwarzkopf & Henkel) en la parte superior se someten respectivamente 2x alternativamente a un ondulado permanente con Poly Lock normale Welle (firma Schwarzkopf & Henkel) y se tiñen de rubio con Poly Blonde Ultra (firma Schwarzkopf & Henkel). De este modo se obtienen en el cabello zonas que han sido deterioradas de manera diferente, lo que posibilita verificar la igualación, es decir la homogeneidad del color de las partes del cabello que están dañadas con una intensidad diferente.

Determinación de la igualación

Las trenzas se midieron por colorimetría con el dispositivo Dataflash SF450 de la firma Datacolor directamente después del teñido y tras haberse aplicado seis veces un champú en la parte superior e inferior y se determinaron los valores Lab. Se llevaron a cabo 6 mediciones en cada trenza en la parte superior y 6 mediciones en la parte inferior de las trenzas y se determinó el valor medio por trenza, para cada parte de la trenza. Las coordenadas indicadas CIELab son una medida de L (claridad), a (proporción de color rojo-verde), b (color proporción de color amarillo-azul). La desviación de color ΔE se calculó según la siguiente fórmula para la desviación del color:

$$\Delta E = \sqrt{((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)}$$

La desviación del color es una magnitud para la variación del color. Los valores ΔL , Δa y Δb se calculan de la manera siguiente:

$$\Delta L = L_{\text{parte superior de la trenza}} - L_{\text{parte inferior de la trenza}}$$

$$\Delta a = a_{\text{parte superior de la trenza}} - a_{\text{parte inferior de la trenza}}$$

$$\Delta b = b_{\text{parte superior de la trenza}} - b_{\text{parte inferior de la trenza}}$$

Los valores de las correspondientes tomas de color se han reunido a continuación.

ES 2 290 910 T3

Mezcla de tinte capilar H1: gel + crema colorante A (comparación):

Igualación al cabo de 6 lavados: $\Delta E = 7,5$

5

Mezcla de tinte capilar H2: gel + crema colorante B (comparación):

Igualación al cabo de 6 lavados: $\Delta E = 6,7$

10

Mezcla de tinte capilar H3: gel + crema colorante C (según la invención):

Igualación al cabo de 6 lavados: $\Delta E = 1,3$

15

Mezcla de tinte capilar H4: gel + crema colorante A (comparación):

Igualación al cabo de 6 lavados: $\Delta E = 8,3$

20

Mezcla de tinte capilar H5: gel + crema colorante B (comparación):

Igualación al cabo de 6 lavados: $\Delta E = 10,9$

25

Mezcla de tinte capilar H6: gel + crema colorante C (según la invención):

Igualación al cabo de 6 lavados: $\Delta E = 6,6$.

30

Al cabo de 6 lavados se mejoró la igualación de las oxotinciones con derivados de formilquinolinium mediante la combinación según la invención del derivado aminosustituido de diarilo con una amina aromática primaria o secundaria.

35 *Ensayo del teñido de la piel*

Se emplearon sobre tres voluntarios respectivamente 30 g de las mezclas del tinte capilar H1, H2 y H3. Con esta finalidad se subdividió la cabellera de cada uno de los voluntarios en tres superficies de igual tamaño y se aplicó, por superficie, una de las mezclas del tinte capilar. Las mezclas se dejaron sobre el cabello durante 30 minutos y a continuación se eliminaron mediante enjuagado con agua. El cabello se trató con champú y se secó.

40

Se llevó a cabo un experimento similar con tres voluntarios y con las mezclas del tinte capilar H4, H5 y H6.

La parte del cuero cabelludo en contacto con la mezcla del tinte capilar según la invención H3 o bien H6 presentó en los tres voluntarios una coloración de la piel claramente menor que en el caso de las restantes partes del cuero cabelludo.

50

55

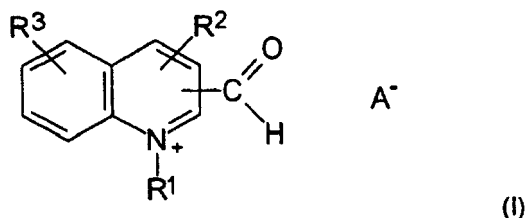
60

65

REIVINDICACIONES

1. Agente para el teñido de fibras que contienen queratina, especialmente del cabello humano, que contiene una combinación constituida por los componentes

(A) al menos un derivado formilado de quinolinium de la fórmula I y derivados del mismo



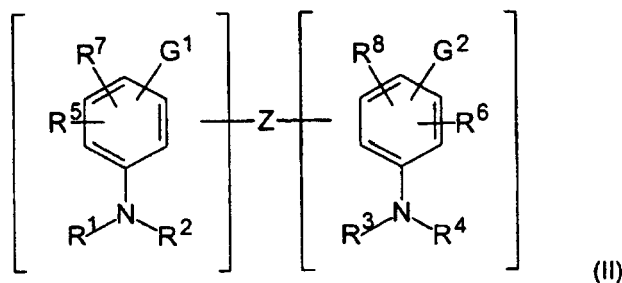
en la que

R¹ significa un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alquenilo (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo arilo, un grupo aril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) o un grupo heteroaril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono),

R² y R³ significan respectivamente, de manera independiente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxil-alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxil, un grupo nitro, un grupo arilo, un grupo trifluorometilo, un grupo amino, que puede estar substituido por grupos alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) o significan grupos acilo (con 1 a 6 átomos de carbono),

A⁻ significa un anión fisiológicamente compatible o el N-óxido de la quinolina,

(B1) al menos un derivado aminosubstituido de diarilo o su sal fisiológicamente compatible con un ácido orgánico o inorgánico según la fórmula II



en la que

R¹, R², R³ y R⁴ significan, independientemente entre sí, un enlace para puentear Z, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alquenilo (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo arilo, en caso dado substituido, un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono)-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) o un grupo aril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), pudiendo formar también respectivamente los restos R¹ y R² y/o R³ y R⁴ junto con el átomo de nitrógeno un anillo con 5 o con 6 miembros,

R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo polihidroxialquilo (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono)-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxil-alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxil, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo carboxi, un grupo de ácido sulfónico, un grupo sulfamilo, un grupo arilazo en caso dado substituido o un grupo R^IR^{II}N-(CH₂)_n-,

en el que R^I y R^{II} significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alquenilo (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo arilo, en caso dado

ES 2 290 910 T3

substituido, un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono)-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) o un grupo aril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), pudiendo formar R^1 y R^2 junto con el átomo de nitrógeno un heterociclo con 5 o con 6 miembros, y n significa un número 0, 1, 2, 3 o 4,

G^1 y G^2 significan, independientemente entre sí, un grupo hidroxilo o un grupo $-NR^9R^{10}$, en el que R^9 y R^{10} significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) o un enlace para puntear Z,

Z significa un enlace directo, un grupo NR''' , en el que R''' significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un átomo de azufre, un grupo carbonilo, un grupo vinileno, un grupo alquilenilo con 1 hasta 14 átomos de carbono, tal como por ejemplo una cadena alquilenilo lineal o ramificada o un anillo de alquilenilo, que pueden estar interrumpidos o que pueden estar terminados por uno o varios grupos nitrogenados y/o por uno o varios heteroátomos tales como los átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno y que pueden estar substituidos, eventualmente, por uno o varios restos hidroxilo o restos alcoxi con 1 hasta 8 átomos de carbono,

con la condición de que los compuestos de la fórmula II contengan únicamente un puente Z por molécula y que los compuestos de la fórmula II contengan, al menos, un grupo amino, que porte, al menos, un átomo de hidrógeno y

(B2) al menos una amina aromática, primaria o secundaria, diferente de (B1) o su sal fisiológicamente compatible con un ácido orgánico o inorgánico.

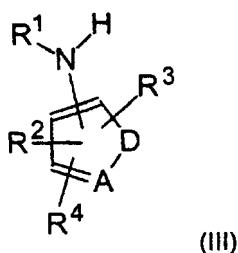
2. Agente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la fórmula I el grupo $-CHO$ está enlazado en la posición 2 o en la posición 4.

3. Agente según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque los compuestos de la fórmula I se eligen entre el grupo formado por los bencenosulfonatos, los p-toluenosulfonatos, los metanosulfonatos, los trifluormetanosulfonatos, los percloratos, los sulfatos, los cloruros, los bromuros, los yoduros y/o los tetraclorocincatos de 4-formil-1-metilquinolinium y de 2-formil-1-metilquinolinium.

4. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el componente A se presenta en forma de hidrato.

5. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque los compuestos del componente B1 se eligen del grupo formado por la 4,4'-diaminodifenilamina, el N,N'-bis-(2-hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)-1,3-diamino-propan-2-ol, el N,N'-bis-(4-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano, el bis-(5-amino-2-hidroxifenil)-metano, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propano, el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxaoctano, así como las sales fisiológicamente compatibles de estos compuestos.

6. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el componente B2 se elige entre los compuestos según la fórmula III



en la que

A significa un grupo $C-R^5$, en el que R^5 significa un átomo de hidrógeno o un enlace con uno de los restos R^2 , R^3 o R^4 , o significa un átomo de nitrógeno,

D significa un grupo vinilo, en caso dado substituido, un grupo $-N=CR^6-$, en el que R^6 significa un átomo de hidrógeno o un enlace con uno de los restos R^2 , R^3 o R^4 , o significa un grupo $N-R^7$, en el que R^7 significa un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alquilenilo (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo polihidroxialquilo (con 2 a 6 átomos de carbono) o un grupo aril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono),

R^1 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alquilenilo (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo polihidroxialquilo

ES 2 290 910 T3

(con 2 a 6 átomos de carbono) o un grupo aril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), pudiendo formar R¹ junto con el resto de la molécula un anillo, sobreanillado, con 5 o 6 miembros,

R², R³ y R⁴ significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo polihidroxialquilo (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono)-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxi-alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxil, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo carboxi, un grupo de ácido sulfónico, un grupo sulfamoilo, un grupo arilazo, en caso dado substituido o un grupo R¹R^{II}N-(CH₂)_n-,

en el que R^I y R^{II} significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo alqueno (con 2 a 6 átomos de carbono), un grupo arilo, en caso dado substituido, un grupo alcoxi (con 1 a 6 átomos de carbono)-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), un grupo hidroxialquilo (con 1 a 6 átomos de carbono) o un grupo aril-alquilo (con 1 a 6 átomos de carbono), pudiendo formar R^I y R^{II} junto con el átomo de nitrógeno un heterociclo con 5 o con 6 miembros, y n significa un número 0, 1, 2, 3 o 4,

pudiendo formar también dos de los restos R², R³ y R⁴ en conjunto un anillo, sobreanillado, con 5 o con 6 miembros, carbocíclico o heterocíclico, alifático o aromático,

o sus sales fisiológicamente compatibles con ácidos inorgánicos u orgánicos.

7. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque los compuestos del componente B2 se eligen del grupo constituido por la N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, la 1-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, el 2,5-diaminotolueno, el 2-(2,4-diaminofenoxi)etanol, el 2-amino-4-(2-hidroxietil)amino-anisol, el 4-aminofenol, el 4-amino-3-metilfenol, el 4-amino-2,6-diclorofenol, el 2-aminofenol, el 3-aminofenol, el 5-amino-2-metilfenol, el 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, el 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, la 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, la 2-amino-3-hidroxipiridina, la 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, la 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, el 4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)pirazol, así como las sales fisiológicamente compatibles de los compuestos citados.

8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque adicionalmente contiene polioles alifáticos, lineales o ramificados.

9. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque adicionalmente contiene, al menos, un polímero, elegido entre los polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros.

10. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque adicionalmente contiene, al menos, un tensioactivo, elegido entre los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros y zwitteriónicos.

11. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque adicionalmente contiene, al menos, un alcohol graso con 6 hasta 30 átomos de carbono.

12. Procedimiento para el teñido de fibras que contienen queratina, especialmente cabello humano, **caracterizado** porque se aplica un agente según una de las reivindicaciones 1 a 11 sobre las fibras y se elimina de nuevo por enjuagado al cabo de un tiempo de actuación.