



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 337 775**

(51) Int. Cl.:

A61K 8/41 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **02787631 .7**

(96) Fecha de presentación : **11.11.2002**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1443890**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2004**

(54) Título: **Agentes colorantes por oxidación a base de componentes de agentes reveladores de dos núcleos.**

(30) Prioridad: **17.11.2001 DE 101 56 667**
20.11.2001 DE 101 56 881

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.04.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.04.2010

(73) Titular/es: **Henkel AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es: **Rose, David;**
Höffkes, Horst;
Meinigke, Bernd y
Kleen, Astrid

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

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

Agentes colorantes por oxidación a base de componentes de agentes reveladores de dos núcleos.

5 La presente invención comprende agentes para teñir fibras queratínicas, que contienen un derivado de dos núcleos del p-aminofenol como componente de agentes reveladores, en combinación con, al menos, otro componente especial de agentes reveladores, un procedimiento para teñir fibras con estos agentes, así como la utilización de esta combinación de color para teñir fibras queratínicas.

10 Las fibras queratínicas, especialmente, el cabello humano, son tratadas hoy en día de múltiples maneras con preparados cosméticos para el cabello. Entre ellas podemos mencionar, por ejemplo, la limpieza de los cabellos con champús, el cuidado y la regeneración con lociones y tratamientos, así como la decoloración, el teñido y la deformación de los cabellos con coloraciones y tintes, productos para permanente y preparados para estilización. A su vez, tienen un papel predominante los agentes para la modificación o matización del color de los cabellos.

15 Para coloraciones temporales, usualmente se utilizan coloraciones y tintes que contienen, como componente colorante, los denominados colores directos. Se trata, en este caso, de moléculas de colorantes absorbidas directamente por el cabello y que no requieren de un proceso oxidativo para configurar el color. Entre ellos se encuentra, por ejemplo, la alheña, ya conocida desde la antigüedad para la coloración del cuerpo y de los cabellos. Estas coloraciones en general son sensibles a los champús, de modo que se puede provocar una modificación del matiz frecuentemente indeseada, o incluso una visible "decoloración".

20 Para una coloración duradera e intensa, con correspondientes cualidades de solidez, se utilizan los denominados agentes colorantes por oxidación. Este tipo de agentes colorantes contienen, usualmente, precursores de agentes colorantes de oxidación, los denominados componentes de agentes reveladores y componentes de agentes de copulación. Los componentes de agentes reveladores forman los colorantes propiamente dichos, bajo la influencia de los agentes de oxidación o de oxígeno del aire entre sí, o por copulación de uno o múltiples componentes de agentes de copulación. Los agentes colorantes por oxidación se caracterizan por los resultados de color sobresalientes, de larga duración.

30 Buenos precursores de agentes colorantes de oxidación deben cumplir en primer lugar con las siguientes condiciones: Deben conformar, en la copulación de oxidación, los matices de color deseados con la suficiente intensidad y solidez. Además, deben poseer una buena capacidad de fijación en la fibra, asimismo, especialmente, en el caso del cabello humano, no debe haber una diferencia notoria entre cabello dañado y el cabello recién crecido (capacidad de igualación). Deben ser resistentes a la luz, al calor, a la sudoración, al rozamiento y a la influencia de agentes de reducción químicos, por ejemplo, líquido para permanentes. Finalmente, no deben -en caso de ser aplicados como

35 tintura para el cabello- teñir demasiado el cuero cabelludo y, sobre todo, deben ser toxicológica y dermatológicamente inofensivos. Además, la coloración obtenida debe poder ser eliminada fácilmente del cabello, por oxigenación (decoloración), en el caso de no satisfacer los deseos individuales de cada persona y deba ser revertido.

40 Sólo con un componente de agentes reveladores o una combinación especial de agentes de copulación y agentes reveladores, en general no se puede obtener un matiz de color con un aspecto natural. Por ello, en la práctica se aplican habitualmente combinaciones de diferentes agentes reveladores y/o de copulación. Por ello, existe constantemente la necesidad de nuevos y mejorados componentes colorantes, entre otros, para obtener coloraciones en el rango del rojo y marrón.

45 Se descubrió, sorprendentemente, que se pueden obtener coloraciones muy intensas con excelentes cualidades de solidez y extraordinarias características toxicológicas, si se utilizan colorantes que contienen componentes de agentes reveladores de dos núcleos a base de p-aminofenoles en combinación con componentes especiales de agentes reveladores, seleccionados del grupo de los heterociclos, formado por derivado de la pirimidina, derivado del pirazol así como derivado del pirazol y la pirimidina.

50 Un primer objeto de la presente invención son, por ello, los agentes para la coloración de fibras queratínicas, especialmente, de cabello humano, que en un medio adecuado para el teñido contienen, como precursores de agentes colorantes de oxidación, una combinación de bis-(5-amino-2-hidroxifenil)-metano o una de sus sales fisiológicamente tolerables como componentes de agentes reveladores y

b) al menos, otro componente heterociclo de agentes reveladores, seleccionado del grupo de

- 60
- derivados de la pirimidina,
 - derivados del pirazol y los
 - derivados del pirazol y la pirimidina,

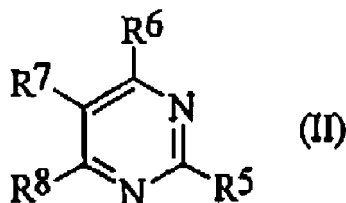
65 así como sus sales fisiológicamente tolerables.

Se entiende por fibras queratínicas, acorde a la invención, pieles, lana, plumas y, especialmente, cabello humano.

ES 2 337 775 T3

En la memoria WO 97/31886 se describen agentes colorantes oxidativos que contienen bis-(5-amino-2-hidroxifenil)-metano.

Los derivados preferidos de la pirimidina son, acorde a la invención, aquellos seleccionados entre los compuestos acorde a la fórmula general (II),



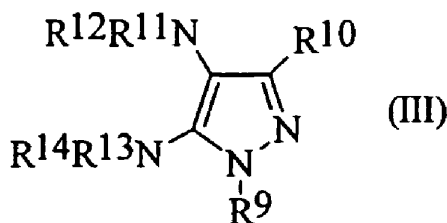
en la cual

- R⁵ representa un grupo hidroxilo o un grupo -NRR', en el cual R y R' representan, independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo hidroxialquilo o alquilo, con, respectivamente, 1 a 4 átomos de carbono, o forman, con el átomo de nitrógeno portante, un sistema heterocíclico,
- R⁶, R⁷ y R⁸ representan, independientemente entre sí, un grupo hidroxilo, un grupo amino o un grupo dialquilamino C₁-C₄, así como sus sales fisiológicamente tolerables.

Ejemplos de los sustituyentes de dialquilamino C₁-C₄ mencionados en los compuestos acordes a la invención de la fórmula general (II) son grupos dimetilo y dietilamino.

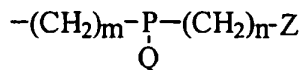
Han demostrado ser derivados especialmente preferidos de la pirimidina, acorde a la fórmula general (II), la 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 5-hidroxi-2,4,6-triaminopirimidina, 2-dimetilamino-4,5,6-triaminopirimidina y 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, así como sus sales fisiológicamente tolerables.

Los derivados preferidos del pirazol son, acorde a la invención, aquellos seleccionados entre los compuestos acorde a la fórmula general (III),



en la cual

- R⁹, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ son, independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o de cadena ramificada, un grupo mono o polihidroxialquilo C₁-C₄, un grupo aminoalquilo C₂-C₄, un grupo fenilo, que, eventualmente, está sustituido con un grupo nitro, un grupo trifluorometilo o un grupo amino, un grupo bencilo, eventualmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo alquilo C₁-C₄, un grupo metilendioxi o un grupo amino, un grupo piridilo, un grupo tienilo, un grupo furilo o un grupo



en el cual m y n son, independientemente entre sí, números enteros en el rango de 1 a 3, P representa oxígeno o un grupo NH-, Q es hidrógeno o un grupo metilo y Z es un grupo metilo, un grupo -OR o -NRR', asimismo, R y R' pueden ser, independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo metilo o etilo y, en el caso en que R¹³ es hidrógeno, R¹⁴ también puede ser alquilamino C₁-C₄ y

- R¹⁰ representa hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o de cadena ramificada, un grupo hidroxialquilo C₂-C₄, un grupo aminoalquilo C₁-C₄, un grupo alquilamino N-C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, un grupo alcoximetilo C₁-C₄, un grupo fenilo, eventualmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo alquilo C₁-C₄, un grupo alcoxi C₁-C₄, un grupo amino, un grupo trifluorometilo, un grupo aminoalquilo C₁-C₄ o un grupo nitro, un heterociclo, seleccionado entre tiofeno, furano y piridina, o un grupo -(CH₂)_p-O-(CH₂)_q-

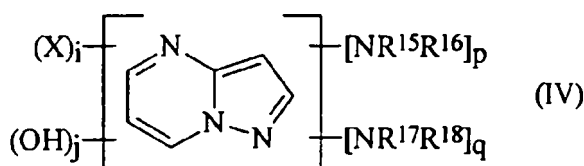
OR', en el cual R' representa hidrógeno o un grupo metilo y p y q son números enteros, que se encuentran, independientemente entre sí, en el rango de 1 a 3, o hidrógeno con la condición de que R⁹ sea diferente de un grupo bencilo insustituido o sustituido.

Como ejemplos de los sustituyentes mencionados en los compuestos acordes a la invención de la fórmula general (III) valen los mencionados en las fórmulas generales (I) y (II). Otros ejemplos para los grupos alquilo C₁ a C₆ nombrados como sustituyentes en los compuestos acordes a la invención, son los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo y hexilo. El etilo y el metilo son los grupos alquilo preferidos. Los radicales alcoxi C₁ a C₄ preferidos acorde a la invención son, por ejemplo, un grupo metoxi o etoxi. Además, se pueden nombrar, como ejemplos preferidos de un grupo hidroxialquilo C₁ a C₄, un grupo hidroximetilo, un grupo 2-hidroxietilo, un grupo 3-hidroxipropilo o un grupo 4-hidroxibutilo. Es especialmente preferido un grupo 2-hidroxietilo. Ejemplos de grupos aminoalquilo C₂-C₄ acordes a la invención son un grupo 2-aminoxietilo, un grupo 3-aminopropilo o un grupo 4-aminobutilo. Los demás términos utilizados se desprenden, acorde a la invención, de las definiciones dadas aquí.

Han demostrado ser derivados del pirazol especialmente preferidos acorde a la fórmula general (III), el 4,5-diaminopirazol, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietil)-pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetil-pirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenil-pirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenil-pirazol, 1-benzil-4,5-diamino-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-tert.-butil-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietil)-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetil-pirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metil-pirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropil-pirazol o las sales fisiológicamente tolerables de dichos compuestos.

Un derivado del pirazol especialmente preferido acorde a la fórmula general (III) es el 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietil)-pirazol.

Los derivados preferidos del pirazol y la pirimidina son, acorde a la invención, aquellos seleccionados entre los compuestos acorde a la fórmula general (IV),



en la cual:

- R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ son, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₄, un radical arilo, un radical hidroxialquilo C₁ a C₄, un radical polihidroxialquilo C₂ a C₄, un radical alcoxi (C₁ a C₄)-alquilo (C₁ a C₄), un radical aminoalquilo C₁ a C₄, que eventualmente puede estar protegido por un radical acetyl-ureido o un radical sulfonilo, un radical alquilamino (C₁ a C₄)-alquilo (C₁ a C₄), un radical Di-[alquilo(C₁ a C₄)]-aminoalquilo (C₁ a C₄), asimismo, los radicales dialquilo eventualmente forman un ciclo de carbono o un heterociclo con 5 o 6 eslabones de cadena, un radical hidroxialquilo C₁ a C₄ o un di-[hidroxialquilo]-(C₁ a C₄)-aminoalquilo-(C₁ a C₄),
- los radicales X representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₄, un radical arilo, un radical hidroxialquilo C₁ a C₄, un radical polihidroxialquilo C₂ a C₄, un radical aminoalquilo-(C₁ a C₄), un radical alquiloamino (C₁ a C₄), un radical di-[alquilo(C₁ a C₄)]-aminoalquilo(C₁ a C₄); asimismo, los radicales dialquilo conforman, eventualmente, un ciclo de carbono o un heterociclo con 5 o 6 eslabones, un radical hidroxialquilo C₁ a C₄ o un di-(hidroxialquilo C₁ a C₄)-aminoalquilo, un radical amino, un radical alquilo C₁ a C₄ o di-(hidroxialquilo C₁ a C₄)-amino, un átomo de halógeno, un grupo de ácido carboxilo o un grupo de ácido sulfónico,
- i posee el valor 0, 1, 2 o 3,
- p posee el valor 0 o 1,
- q posee el valor 0 o 1 y
- j posee el valor 0 o 1,

con el requisito de que

- la suma de p + q no sea igual a 0,

ES 2 337 775 T3

- si $p + q$ es igual a 2, n posea el valor 0, y los grupos $NR^{15}R^{16}$ y $NR^{17}R^{18}$ ocupen las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) o (3,7);
- si $p + q$ es igual a 1, n posea el valor 1, y los grupos $NR^{15}R^{16}$ (o $NR^{17}R^{18}$) y el grupo OH ocupen las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) o (3,7);

Como ejemplos de los sustituyentes mencionados, en los compuestos acordes a la invención de la fórmula general (IV), valen los mencionados en las fórmulas generales (I) a (III). Ejemplos de radicales di-(hidroxialquilo C_1 a C_4)-amino acordes a la invención son grupos di-(2-hidroxietil)-amino, di-(3-hidroxipropil)-amino y di-(4-hidroxibutil)-amino.

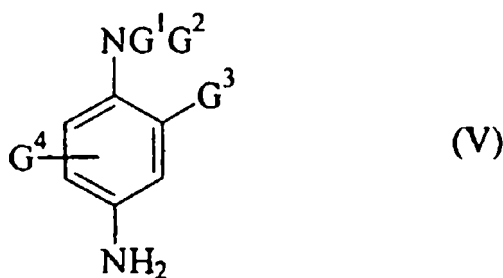
Han demostrado ser derivados de pirazol-pirimidina especialmente preferidos, acorde a la fórmula general (IV), pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina, 2,5-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina, pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina, 2,7-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina, 3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ol, 3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-5-ol, 2-(3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol, 2-(7-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol, 2-[(3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol, 2-[(7-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol, 5,6-dimetilpirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina, 2,6-dimetilpirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina y 3-amino-7-dimetilamino-2,5-dimetilpirazol-[1,5-a]-pirimidina o una de las sales fisiológicamente tolerables de dichos compuestos.

Los agentes modificadores del color, acordes a la invención, pueden contener, además, de las combinaciones acorde a la invención de colorantes, al menos, otro precursor de agentes colorante.

Respecto de precursores de agentes colorantes aplicables a los agentes acordes a la invención, en la presente invención no existen ningún tipo de limitaciones. Los agentes acordes a la invención pueden contener, como otro precursor de agentes colorantes,

- precursores de agentes colorantes de oxidación del tipo de agente revelador y/o copulador, y
- precursores de colorantes análogos a los de la naturaleza, como derivados de indol e indolina, así como mezclas de representantes de estos grupos.

Como componentes de agentes reveladores se utilizan habitualmente aminas primarias aromáticas con otro grupo hidroxilo o amino, libre o sustituido, que se encuentra en una para- u ortoposición, derivados de diaminopiridina e hidrazonas heterocíclicas. Puede ser preferido, acorde a la invención, aplicar como otro componente de agentes reveladores, un derivado de p-fenilendiamina o una de sus sales fisiológicamente tolerables. Se prefieren, especialmente, los derivados de p-fenilendiamina de la fórmula (V)



en la cual,

- G^1 es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical monohidroxialquilo C_1 a C_4 , un radical polihidroxialquilo C_2 a C_4 , un radical alcoxi (C_1 a C_4)-alquilo-(C_1 a C_4), un radical 4'-aminofenilo o un radical alquilo C_1 a C_4 , que está sustituido por un grupo que contiene nitrógeno, un radical fenilo o 4'-aminofenilo;
- G^2 es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical monohidroxialquilo C_1 a C_4 , un radical polihidroxialquilo C_2 a C_4 , un radical alcoxi (C_1 a C_4)-alquilo-(C_1 a C_4), o un radical alquilo C_1 a C_4 , que está sustituido por un grupo que contiene nitrógeno;
- G^3 es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, como un átomo de cloro, bromo, yodo o flúor, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical monohidroxialquilo C_1 a C_4 , un radical hidroxialcoxi C_1 a C_4 , un radical acetilaminoalcoxi C_1 a C_4 , un radical mesilaminoalcoxi C_1 a C_4 o un radical carbamoilaminoalcoxi C_1 a C_4 ;

- G^4 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un radical alquilo C_1 a C_4 o
- si G^3 y G^4 están dispuestos en ortoposición entre sí, pueden conformar conjuntamente un grupo α , ω -alquilenodioxi que forma un puente, por ejemplo, un grupo etilendioxi.

5

Ejemplos para los radicales alquilos C_1 a C_4 nombrados en los compuestos acordes a la invención como sustituyentes, son los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo. Etilo y metilo son radicales alquilo preferidos. Los radicales alcoxi C_1 a C_4 preferidos, acorde a la invención, son, por ejemplo, un grupo metoxi o etoxi. Además, se pueden nombrar, como ejemplos preferidos de un grupo hidroxialquilo C_1 a C_4 , un grupo hidroximetilo, un grupo 2-hidroxietilo, un grupo 3-hidroxipropilo o un grupo 4-hidroxibutilo. Es especialmente preferido un grupo 2-hidroxietilo. Ejemplos de átomos de halógeno son, acorde a la invención, átomos de F, Cl o Br, se prefiere especialmente a átomos de Cl. Los demás términos utilizados se desprenden, acorde a la invención, de las definiciones dadas aquí. Ejemplos de grupos que contienen nitrógeno de la fórmula (II) son, especialmente, los grupos amino, grupos monoalquilamino C_1 a C_4 , grupos dialquilamino C_1 a C_4 , grupos trialquilamonio C_1 a C_4 , grupos monohidroxialquilamino C_1 a C_4 , imidazolinio y amonio.

15

Las p-fenilendiaminas de la fórmula (V) especialmente preferidas están seleccionadas de p-fenilendiamina, p-toluidiamina, 2-cloro-p-fenilendiamina, 2,3-dimetil-p-fenilendiamina, 2,6-dimetil-p-fenilendiamina, 2,6-dietil-fenilendiamina, 2,5-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dietil-p-fenilendiamina, N,N-dipropil-p-fenilendiamina, 4-amino-3-metil-(N,N-dietil)-anilina, N,N-bis-(β -hidroxietil)-p-fenilendiamina, 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)-amino-2-metilanilina, 4-N,N-Bis-(β -hidroxietil)-amino-2-cloroanilina, 2-(β -hidroxietil)-fenilendiamina, 2-fluor-p-fenilendiamina, 2-isopropil-p-fenilendiamina, N-(β -hidroxipropil)-p-fenilendiamina, 2-hidroximetil-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-p-fenilendiamina, N,N-(etil, β -hidroxietil)-p-fenilendiamina, N-(β , γ dihidroxipropil)-p-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-fenilendiamina, N-fenil-p-fenilendiamina, 2-(β -hidroxietiloxi)-p-fenilendiamina, 2-(β -acetilamino-etiloxi)-fenilendiamina, N-(β -metoxietil)-p-fenilendiamina, y 5,8-diaminobenzo-1,4-dioxano, así como sus sales fisiológicamente tolerables.

25

Acorde a la invención, los derivados especialmente preferidos de p-fenilendiamina de la fórmula (V) son p-fenilendiamina, p-toluidiamina, 2-(β -hidroxietil)-p-fenilendiamina, y N,N-bis-(β -hidroxietil)-p-fenilendiamina.

30

Además, también puede preferirse, conforme a la invención, aplicar como componentes de agentes reveladores, los compuestos que posean, al menos, dos núcleos aromáticos, sustituidos con grupos amino y/o hidroxilo.

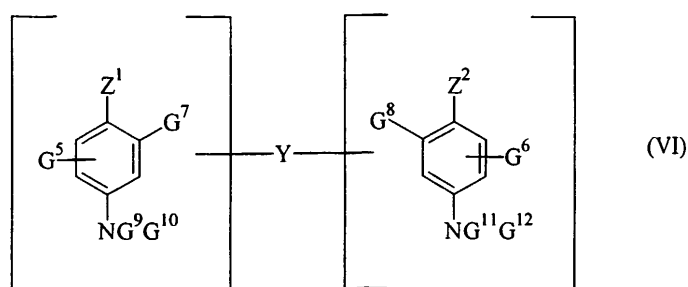
Entre los componentes de agentes reveladores de dos núcleos que pueden ser utilizados acorde a la invención en las composiciones colorantes, se puede nombrar especialmente a los compuestos que corresponden a la siguiente fórmula (VI), así como a sus sales fisiológicamente tolerables:

35

40

45

50



en la cual:

- Z^1 y Z^2 son, independientemente entre sí, un radical hidroxilo o NH_2 , que está eventualmente sustituido por un radical alquilo C_1 a C_4 , por un radical hidroxialquilo C_1 a C_4 y/o un puente Y, o eventualmente es parte de un compuesto cíclico que conforma un puente,
- el puente Y es un grupo alquilenos con 1 a 14 átomos de carbono, por ejemplo, una cadena alquilenos lineal o ramificada o un anillo alquilenos que puede estar interrumpido o terminado por uno o múltiples grupos que contienen nitrógeno y/o uno o múltiples heteroátomos como átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno y eventualmente puede ser sustituido por uno o múltiples radicales hidroxilo o alcoxi C_1 a C_8 , o un enlace directo,
- G^5 y G^6 son, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical monohidroxialquilo C_1 a C_4 , un radical polihidroxialquilo C_2 a C_4 , un radical aminoalquilo C_1 a C_4 o un enlace directo al puente Y,

65

ES 2 337 775 T3

- G^7 , G^8 , G^9 , G^{10} , G^{11} y G^{12} son, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un enlace directo al puente Y o un resto alquilo C_1 a C_4 , con los requerimientos de que los compuestos de la fórmula (VI) sólo contengan un puente Y por molécula.

5

Los sustituyentes utilizados en la fórmula (VI) están, acorde a la invención, definidos de modo análogo a las ejecuciones anteriores.

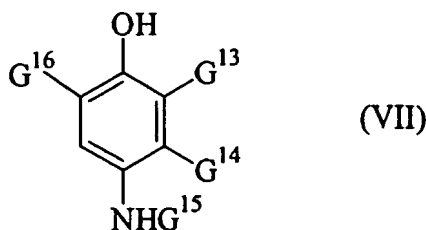
Los componentes preferidos de agentes reveladores de dos núcleos, de la fórmula (VI) son especialmente: N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-etilendiamina, N,N'-bis-(4-aminofenil)-tetra-metilendiamina, N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-(4-metil-aminofenil)-tetrametilendiamina, N,N'-bis-(etil)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-metilfenil)-etilendiamina, 1,8-bis-(2',5'-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano, 1,4-bis-(4'-aminofenil)-diazacicloheptano, bis-(2-hidroxi-5-aminofenil)-metano, N,N'-bis-(2-hidroxi-5-aminobenzil)-piperazina, N-(4'-aminofenil)-p-fenilendiamina y 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano y sus sales fisiológicamente tolerables.

Se prefieren especialmente los siguientes componentes reveladores de dos núcleos de la fórmula (VI) N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano y 1,10-Bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano o una de sus sales fisiológicamente tolerables.

20

Además puede ser preferido, acorde a la invención, aplicar como componentes de agentes reveladores a un derivado de p-aminofenol o una de sus sales fisiológicamente tolerables. Se prefieren especialmente los derivados de p-aminofenol de la fórmula (VII)

25



30

35

en la cual:

- G^{13} es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical monohidro-xialquilo C_1 a C_4 , un radical polihidro-xialquilo C_2 a C_4 , un radical alcoxi (C_1 a C_4)-alquilo (C_1 a C_4), un radical aminoalquilo C_1 a C_4 , un radical hidroxi-(C_1 a C_4)-alquiloamino, un radical hidro-xialcoxi C_1 a C_4 , un radical hidro-xialquilo C_1 a C_4 -aminoalquilo (C_1 a C_4) o un radical (di-alquilamino C_1 a C_4)-alquilo (C_1 a C_4), y - G^{14} representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical monohidro-xialquilo C_1 a C_4 , un radical polihidro-xialquilo C_2 a C_4 , un radical alcoxi (C_1 a C_4)-alquilo (C_1 a C_4), un radical aminoalquilo C_1 a C_4 o un radical cianoalquilo C_1 a C_4 .

45

- G^{15} representa hidrógeno, un radical alquilo C_1 a C_4 , un radical monohidro-xialquilo C_1 a C_4 , un radical polihidro-xialquilo C_2 a C_4 , un radical fenilo o un radical benzilo, y

50

- G^{16} representa hidrógeno o un átomo de halógeno.

Los sustituyentes utilizados en la fórmula (VII) están, acorde a la invención, definidos de modo análogo a las ejecuciones anteriores.

Los p-aminofenoles preferidos de la fórmula (VII) son, especialmente, p-aminofenol, N-metil-p-aminofenol, 4-amino-3-metil-fenol, 4-amino-3-flúorfenol, 2-hidroximetilamino-4-aminofenol, 4-amino-3-hidroximetilfenol, 4-amino-2-(β -hidroxietoxi)-fenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metoximetil-fenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(β -hidroxietil-aminometil)-fenol, 4-amino-2-(α , β -dihidroxietil)-fenol, 4-amino-2-flúorfenol, 4-amino-2-clorofenol, 4-amino-2,6-diclorofenol, 4-amino-2-(dietil-aminometil)-fenol, así como sus sales fisiológicamente tolerables.

60

Los compuesto especialmente preferidos de la fórmula (VII) son p-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(α , β -dihidroxietil)-fenol y 4-amino-2-(dietil-aminometil)-fenol.

Además, el componente de agentes reveladores puede ser seleccionado entre o-aminofenol y sus derivados, por ejemplo, 2-amino-4-metilfenol, 2-amino-4-clorofenol o 2-amino-5-metilfenol.

65

ES 2 337 775 T3

Además, el componentes de agentes reveladores puede ser otro compuesto heterociclo, por ejemplo, un derivado de la pirimidina o sus sales fisiológicamente tolerables.

Los derivados de piridina son especialmente los compuestos descritos en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, como 2,5-diamino-piridina, 2-(4-metoxifenil)-amino-3-amino-piridina, 2,3-diamino-6-metoxi-piridina, 2-(β -metoxietil)-amino-3-amino-6-metoxi-piridina y 3,4-diamino-piridina.

Acorde a la invención, el otro componente de agentes reveladores especialmente preferido está seleccionado entre p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-aminofenol, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenzol, 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetra-oxidecano, N,N-bis-(2'-hidroxietil)-p-fenilendiamina, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-2-((dietilamino)-metil)-fenol, 4-amino-2,6-diclorofenol o 2-aminometil-4-aminofenol, así como las sales fisiológicamente tolerables de estos compuestos. Acorde a la invención, puede preferirse, además, agregarle a la mezcla de colorantes un agente de copulación.

Como componentes de agentes de copulación se utilizan, en general, derivados m-fenilendiamina, naftoles, resorcina y derivados de la resorcina, pirazolones, derivados de la piridina y derivados de m-aminofenol.

Agentes de copulación especialmente preferidos acorde a la invención, son

- m-aminofenol y sus derivados por ejemplo, 5-amino-2-metilfenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, -3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 2-hidroxi-4-aminofenoxietanol, 2,6-dimetil-3-aminofenol, 3-trifluoroacetilamino-2-cloro-6-metilfenol, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 5-amino-4-metoxi-2-metilfenol, 5-(2'-hidroxietil)-amino-2-metilfenol, 3-(dietilamino)-fenol, 1,3-dihidroxi-5-(metilamino)-benceno, 3-etilamino-4-metilfenol y 2,4-dicloro-3-aminofenol,
- o-aminofenol y sus derivados,
- m-diaminobenceno y sus derivados por ejemplo, 2,4-diaminofenoxietanol, 1,3-bis-(2',4'-diaminofenoxi)-propano, 1-metoxi-2-amino-4-(2'-hidroxietilamino) benceno, 1,3-bis-(2',4'-diaminofenil)-propano, 2,6-bis-(2'-hidroxietilamino)-1-metilbenceno y 1-amino-3-bis-(2'-hidroxietil)-aminobenceno,
- o-diaminobenceno y sus derivados por ejemplo, ácido 3,4-diamino benzoico y 2,3-diamino-1-metilbenceno,
- derivados de di- o trihidroxibenceno por ejemplo, resorcina, éter monometílico de resorcina, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina, 2-clororesorcina, 4-clororesorcina, pirogallol y 1,2,4-trihidroxibenceno,
- derivados de piridina por ejemplo, 2,6-dihidroxipiridina, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-5-cloro-3-hidroxipiridina, 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 2,6-diaminopiridina, 2,3-diamino-6-metoxipiridina y 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina,
- derivados de naftalina por ejemplo, 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 2-hidroximetil-1-naftol, 2-hidroxietil-1-naftol, 1,5-dihidroxinaftalina, 1,6-dihidroxinaftalina, 1,7-dihidroxinaftalina, 1,8-dihidroxinaftalina, 2,7-dihidroxinaftalina y 2,3-dihidroxinaftalina,
- derivados de morfolina, por ejemplo, 6-hidroxibenzomorfolina y 6-aminobenzomorfolina,
- derivados de quinoxalina, por ejemplo, 6-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina,
- derivados de pirazol, por ejemplo, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona,
- derivados de indol, por ejemplo, 4-hidroxiindol, 6-hidroxiindol y 7-hidroxiindol,
- derivados de pirimidina, por ejemplo, 4,6-diaminoprimidina, 4-amino-2,6-dihidroxipirimidina, 2,4-diamino-6-hidroxipirimidina, 2,4,6-trihidroxipirimidina, 2-amino-4-metilpirimidina, 2-amino-4-hidroxi-6-metilpirimidina y 4,6-dihidroxi-2-metilpirimidina, o
- derivados de metilendioxi-benceno, por ejemplo, 1-hidroxi-3,4-metilendioxi-benceno, 1-amino-3,4-metilen-dioxi-benceno y 1-(2'-hidroxietil)-amino-3,4-metilendioxi-benceno.

Los agentes de copulación especialmente preferidos son 1-naftol, 1,5-dihidroxinaftalina, 1,7-dihidroxinaftalina, 2,7-dihidroxinaftalina, 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 5-(2'-hidroxietilamino)-3-metilfenol, 2,4-dicloro-3-aminofenol, 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, 2-metil-4-cloro-5-aminofenol, resorcina, monometilester de resorcina, 2-clororesorcina, 4-clororesorcina, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina, m-fenilendiamina, 2-metilamino-3-amino-6-metoxipiridina, 2,4-diaminofenoxietanol, 1,3-bis-(2',4'-diaminofenoxi)-propano, 2-amino-3-hidroxipiridina o 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, así como las sales fisiológicamente tolerables de estos compuestos.

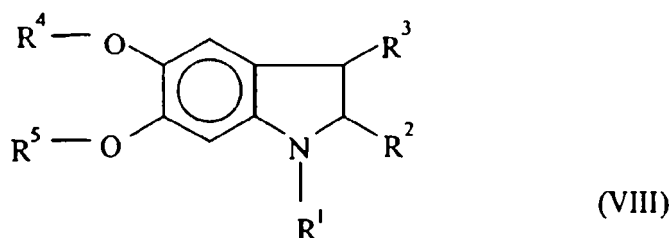
No es necesario que los precursores de agentes colorantes de oxidación o los colorantes directos representen, en cada caso, compuestos uniformes. Se pueden encontrar, en los agentes colorantes para cabello acordes a la invención, otros componentes en cantidades inferiores, dependiendo del procedimiento de obtención para los colores de los pigmentos individuales, siempre que estos componentes no influyan negativamente el resultado del color, o deban ser excluidos por otros motivos, por ejemplo, toxicológicos.

En lo tocante a los agentes colorantes o matizadores para el cabello acordes a la invención, se refiere explícitamente a la monografía Ch.Zviak, The Science of Hair Care (la ciencia del cuidado del cabello), capítulo 7 (páginas 248-250; colorantes directos) así como el capítulo 8, páginas 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte (productos básicos de agentes colorantes de oxidación), publicado como tomo 7 de la serie "Dermatology" (Dermatología) (Editores Ch., Culnan y H. Maibach), Editorial Marcel Dekker Inc., New York, Basel (Basilea), 1986, así como el "Europäische Inventar der Kosmetik- Rohstoffe" (Inventario europeo de las materias primas para cosméticos), publicado por la Comunidad Europea, que se puede adquirir en disquete en el Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V. (Asociación federal de industriales y comerciantes alemanes de productos medicinales; dietéticos y naturales para el cuidado del cuerpo), Mannheim.

En los agentes acordes a la invención, los componentes de agentes reveladores se encuentran en cantidades de 0,005 a 20% en peso, preferentemente, de 0,1 a 5% en peso, y los agentes de copulación, en cantidades de 0,005 a 20% en peso, preferentemente, en 0,1 a 5% en peso, siempre en relación a la cantidad total del agente.

Como precursores de colorantes análogos a los de la naturaleza, se utilizan, preferentemente, aquellos indoles e indolinas que presentan, al menos, un grupo hidroxilo o amino, preferentemente como sustituyente en el anillo hexagonal. Estos grupos pueden portar otros sustituyentes, por ejemplo en forma de una eterificación o esterificación del grupo hidroxilo o una alquilación del grupo amino.

Son, además, especialmente adecuados como precursores de colorantes para el cabello, análogos a los de la naturaleza, los derivados de 5,6-dihidroxiindol de la fórmula (VIII),



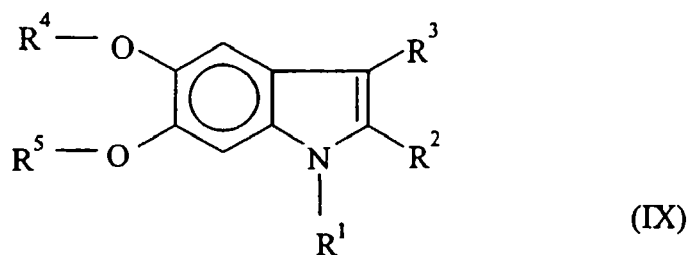
en la cual, independientemente entre sí,

- R¹ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, o un grupo hidroxilo-alquilo C₁-C₄,
- R² representa hidrógeno o un grupo -COOH, asimismo, el grupo -COOH también puede presentarse en forma de sal con un catión fisiológicamente tolerable,
- R³ representa hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄,
- R⁴ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄, o un grupo -CO-R⁶,
- en el cual R⁶ representa un grupo alquilo C₁-C₄,
- y R⁵ es uno de los grupos nombrados en R⁴, así como sales fisiológicamente tolerables de este compuesto con un ácido orgánico o inorgánico.

Los derivados especialmente preferidos de la indolina son 5,6-dihidroxiindolina, N-metil-5,6-dihidroxiindolina, N-etil-5,6-dihidroxiindolina, N-propil-5,6-dihidroxiindolina, N-butil-5,6-dihidroxiindolina, ácido 5,6-dihidroxiindolina-2-carboxílico, así como 6-hidroxiindolina, 6-aminoindolina y 4-aminoindolina.

Cabe mencionar especialmente, dentro de este grupo, a N-metil-5,6-dihidroxiindolina, N-etil-5,6-dihidroxiindolina, N-propil-5,6-dihidroxiindolina, N-butil-5,6-dihidroxiindolina y, especialmente, 5,6-dihidroxiindolina.

Son, además, especialmente adecuados como precursores de colorantes para el cabello, análogos a los de la naturaleza, los derivados de 5,6-dihidroxiindol de la fórmula (IX),



en la cual, independientemente entre sí,

R¹ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, o un grupo hidroxialquilo C₁-C₄,

R² representa hidrógeno o un grupo -COOH, asimismo, el grupo -COOH también puede presentarse en forma de sal con un catión fisiológicamente tolerable,

R³ representa hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄,

R⁴ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄, o un grupo -CO-R⁶, en el cual

R⁶ representa un grupo alquilo C₁-C₄, y

R⁵ es uno de los grupos nombrados en R⁴,

así como sales fisiológicamente tolerables de este compuesto con un ácido orgánico o inorgánico.

Los derivados especialmente preferidos de indol son 5,6-dihidroxiindol, N-metil-5,6-dihidroxiindol, N-etil-5,6-dihidroxiindol, N-propil-5,6-dihidroxiindol, N-butil-2-dihidroxiindol, ácido 5,6-dihidroxiindol-2-carboxílico, 6-hidroxiindol, 6-aminoindol y 4-aminoindol.

Cabe mencionar especialmente, dentro de este grupo, a N-metil-5,6-dihidroxiindol, N-etil-5,6-dihidroxiindol, N-propil-5,6-dihidroxiindol, N-butil-5,6-dihidroxiindol y, especialmente, 5,6-dihidroxiindol.

Los derivados de indolina e indol pueden ser aplicados en los agentes colorantes aplicados el marco del procedimiento acorde a la invención, tanto como bases libres como en forma de sus sales fisiológicamente tolerables con ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo, de los hidrocloruros, sulfatos y de los hidrobromuros. Los derivados de indol o indolina están contenidos en cantidades usuales, de 0,05-10% en peso, preferentemente, en 0,2-5% en peso.

Especialmente en el caso de la utilización de precursores de colorantes del tipo de la indolina o del indol, ha demostrado ser ventajoso utilizar como agente de alcalización un aminoácido y/o un oligopéptido.

Junto con los demás precursores de colorantes, los agentes colorantes acordes a la invención pueden contener colorantes directos para matizar. Los colorantes directos habitualmente se seleccionan entre nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, colorantes azoicos, antraquinonas o indofenoles. Los colorantes directos preferidos son los compuestos conocidos con las siguientes denominaciones internacionales o nombres comerciales: HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 13, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Basic Violet 2, Basic Violet 14, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 52, Basic Brown 16 y Basic Brown 17, así como 1,4-bis-(β-hidroxietil)-amino-2-nitrobenceno, ácido 3-nitro-4-(β-hidroxietil)-aminofenol, 4-amino-2-nitrodifenilamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, hidroxietil-2-nitro-toluidina, ácido picrámico, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, 4-etil-amino-3-ácido nitrobenzoico y 2-cloro-6-etilamino-1-hidroxi-4-nitrobenceno. Los agentes acordes a la invención, acorde a este modo de ejecución, contienen colorantes directos, preferentemente, en una cantidad de 0,01 a 20% en peso, en relación a la totalidad del colorante.

Además, los preparados acordes a la invención también pueden contener colorantes presentes en la naturaleza, por ejemplo, en el rojo alheña, alheña neutral, alheña negra, flor de manzanilla, madera de sándalo, té negro, frángula, salvia, madera de campeche, raíz de rubia, catechu, sedre y raíz de Alkanna.

Los agentes acordes a la invención contienen los precursores de colorantes, preferentemente, en un portador acuoso, a base de agua o a base de agua y alcohol. A los fines del teñido de cabello, estos portadores son, por ejemplo, cremas, emulsiones, geles o también soluciones espumosas con tensioactivos, por ejemplo, champú, aerosoles de espuma u otros preparados adecuados para el cabello. Pero también se puede pensar en integrar los precursores de colorantes en una formulación en polvo o también en forma de pastillas.

Entendemos por solución a base de agua y alcohol, acorde a la presente invención, soluciones acuosas que contienen 3 a 70% en peso de un alcohol C₁-C₄, especialmente etanol o isopropanol. Los agentes conformes a la invención pueden contener adicionalmente otras soluciones orgánicas, por ejemplo, metoxibutanol, alcohol bencílico, etildiglicol o 1,2-propilenglicol. Preferentemente, todos son, a su vez, soluciones orgánicas solubles en agua.

El teñido oxidativo en sí de las fibras puede realizarse, en principio, con oxígeno atmosférico. Se prefiere, sin embargo, aplicar un agente de oxidación químico, especialmente, cuando se desea lograr, junto con la coloración, un efecto aclarante en el cabello humano. Como agente de oxidación se puede pensar en persulfatos, cloritos y, especialmente, peróxido de hidrógeno o sus productos de fijación en urea, melamina así como borato sódico. Pero también se pueden aplicar sobre el cabello los agentes colorantes por oxidación junto con un catalizador que, por ejemplo, active la oxidación de los precursores de colorantes. Tales catalizadores son, por ejemplo, compuestos de metal de transición, iódicos, quinonas o determinadas enzimas. Las enzimas adecuadas son, por ejemplo, peroxidasas, que pueden fortalecer notablemente el efecto de una cantidad reducida de peróxido de hidrógeno. Además son adecuadas, en lo que respecta a la invención, las enzimas que oxidan directamente los productos básicos de agentes colorantes de oxidación con el oxígeno atmosférico, por ejemplo, las laccasas, o que generan cantidades reducidas de peróxido de hidrógeno *in situ* y, de este modo, activan la oxidación de los productos básicos colorantes de modo biocatalítico. Los catalizadores especialmente adecuados para precursores de color son las denominadas oxidoreductasas de 2 electrones en combinación con los sustratos específicos para ello, por ejemplo,

- piranosa-oxidasa y, por ejemplo, D-glucosa o galactosa,
- glucosa-oxidasa y D-glucosa,
- glicerina-oxidasa y glicerina,
- piruvato-oxidasa y ácido dextrotartárico o sus sales,
- alcohol-oxidasa y alcohol (MeOH, EtOH),
- lactato-oxidasa y ácido láctico y sus sales,
- tirosinasa-oxidasa y tirosina,
- uricasa y urea o sus sales,
- colinoxidasa y colina,
- aminoácido-oxidasa y aminoácidos.

El agente de teñido de cabello en sí se obtiene, convenientemente, inmediatamente antes de la aplicación, mezclando el preparado del agente de oxidación con el preparado que contiene los productos básicos colorantes. El preparado para el teñido de cabellos, listo para usar, que se obtiene de ese modo, debería presentar un valor de pH en el área de 6 a 12. Es especialmente preferida la utilización de agentes de teñido de cabello en un medio levemente alcalino. Las temperaturas de aplicación pueden estar en un área de entre 15 y 40°C. Tras un tiempo de actuación de 5 a 45 minutos, el agente de teñido de cabello es retirado del cabello por enjuague. No es necesario un posterior lavado con champú si se ha utilizado un portador con muchos tensioactivos, por ejemplo, un champú colorante.

Los agentes acordes a la invención pueden, además, contener todas las sustancias activas, adicionales y auxiliares conocidas para dichos preparados. En muchos casos, los agentes contienen, al menos, un agente tensioactivo, asimismo en principio son adecuados agentes tensioactivos tanto aniónicos como zwitteriónicos, anfóteros, no iónicos y catiónicos. En muchos casos, sin embargo, ha demostrado ser ventajoso seleccionar agentes tensioactivos del grupo de los tensioactivos aniónicos, zwitteriónicos o no iónicos.

Como tensioactivos aniónicos son adecuados, en los preparados acordes a la invención, todas las sustancias aniónicas de acción superficial y adecuadas para la aplicación en el cuerpo humano. Éstas se caracterizan por un grupo aniónico solubilizante en agua, por ejemplo, un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un grupo alquilo lipófilo con, aproximadamente, 10 a 22 átomos de carbono. Adicionalmente, en la molécula pueden estar incluidos grupos glicoléter o poliglicoléter, grupos éster, éter y amida, así como grupos hidroxilo. Ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son, siempre en forma de átomos de sodio, de potasio y amonio, así como de sales mono, di y trialcanolamonio, con 2 o 3 átomos de carbono en el grupo alcohol,

ES 2 337 775 T3

- ácidos grasos lineales con 10 a 22 átomos de C (jabones),
- ácidos éter-carboxílicos de la fórmula $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, en la cual R es un grupo alquilo lineal con 10 a 22 átomos C y $x = 0$ ó 1 a 16,
- acilosarcósidos con 10 a 18 átomos de C en el grupo acilo,
- acilotáuridos con 10 a 18 átomos de C en el grupo acilo,
- acilisetionatos con 10 a 18 átomos de C en el grupo acilo,
- mono y dialquilésteres de ácido sulfosuccínico con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y monoalquilo-polioxietilésteres de ácido sulfosuccínico con 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y 1 a 6 grupos oxietilo,
- sulfonatos de alcano lineales con 12 a 18 átomos de C,
- sulfonatos olefínicos alfa lineales con 12 a 18 átomos de C,
- metilésteres de ácido sulfosebáceo alfa de ácidos grasos con 12 a 18 átomos de C,
- sulfatos de alquilo y ácidos alquilopoliglicoléter de la fórmula $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, en la cual R es, preferentemente, un grupo alquilo lineal con 10 a 18 átomos C y $x = 0$ ó 1 a 12,
- sulfonatos hidroxí mezclados, de acción superficial, acordes a la memoria DE-A-37 25 030,
- éteres hidroxialquilopolietilenos y/o hidroxialquilenopropilenoglicoles sulfatados, acordes a la memoria DE-A-37 23 354,
- sulfonatos de ácidos grasos insaturados con 12 a 24 átomos de C y 1 a 6 enlaces dobles, acordes a la memoria DE-A-39 26 344,
- ésteres del ácido dextrotartárico y ácido cítrico con alcoholes, que representan productos de fijación de aproximadamente 2-15 moléculas de óxido etilénico y/o óxido propileno en alcoholes grasos de 8 a 22 átomos de C.

Los tensioactivos aniónicos preferidos son sulfatos alquilos, sulfatos de alquilopoliglicoléter y ácidos éter-carboxílicos con 10 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicoléter en la molécula, así como especialmente sales de ácidos carboxílicos C_8-C_{22} saturados y especialmente insaturados, como ácido oleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y ácido palmítico.

Tensioactivos no ionógenos contienen, como grupo hidrófilo, por ejemplo, un grupo poliol, un grupo polialquilenoglicoléter o una combinación del grupo poliol y del grupo poliglicoléter. Este tipo de compuestos son, por ejemplo:

- productos de fijación de, aproximadamente, 2-30 moles de óxido etilénico y/o 0 a 5 moles de óxido propileno en alcoholes grasos lineales de 8 a 22 átomos de C, en ácidos grasos con 8 a 22 átomos C, en ácidos grasos con 12 a 22 átomos C y en alquifenoles con 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo,
- mono y diésteres de ácidos grasos $C_{12}-C_{22}$ de productos de fijación de 1 a 30 moles de óxido etileno en glicerina,
- mono y oligoglicosidos alquilos C_8-C_{22} y sus análogos etoxilados, así como
- productos de fijación de 5 a 60 moles de óxido etileno de aceite de ricino y aceite de ricino endurecido.

Los tensioactivos no iónicos preferidos son alquilpoliglicósidos de la fórmula general $R^1O-(Z)_x$. Estos compuestos están caracterizados por los siguientes parámetros. El radical alquilo R^1 contiene 6 a 22 átomos de carbono y puede ser tanto lineal como ramificado. Se prefieren los radicales alifáticos primarios lineales y metil-ramificados en posición 2. Tales radicales alquilo son, por ejemplo, 1-octil, 1-decil, 1-lauril, 1-miristil, 1-cetil y 1-estearil. Se prefieren, especialmente, 1-octil, 1-decil, 1-lauril, 1-miristil. En la utilización de los denominados "oxo-alcoholes" como materias primas, predominan los compuestos con una cantidad impar de átomos de carbono en la cadena alquilo.

Los alquilpoliglicósidos aplicables acorde a la invención pueden, por ejemplo, contener sólo un radical alquilo R^1 determinado. Sin embargo, habitualmente estos compuestos se obtienen a partir de grasas y aceites naturales o aceites minerales. En este caso, están presentes, como radicales alquilo R, mezclas correspondientes a los compuestos iniciales o correspondientemente al reacondicionamiento de estos compuestos.

ES 2 337 775 T3

Se prefieren, especialmente, aquellos alquilpoliglicosidos en que R¹ consiste en:

- esencialmente, grupos alquilo C₈ y C₁₀,
- esencialmente, grupos alquilo C₁₂ y C₁₄,
- esencialmente, grupos alquilo C₈ a C₁₆, o
- esencialmente, grupos alquilo C₁₂ a C₁₆.

Como unidades constituyentes de glucosa Z se puede aplicar cualquier mono- u oligosacárido. Habitualmente, se implementan las glucosas con 5 o 6 átomos de carbono, así como los oligosacáridos correspondientes. Este tipo de glucosas son, por ejemplo, glucosa, fructosa, galactosa, arabinosa, ribosa, xilosa, lixosa, allosa, altrosa, manosa, gulosa, idosa, talosa y sacarosa. Las unidades constituyentes de glucosa preferidas son glucosa, fructosa, galactosa, arabinosa y sacarosa; la glucosa es especialmente preferida.

Los alquilpoliglicósidos aplicables acorde a la invención contienen, en promedio, 1,1 a 5 unidades constituyentes de glucosa. Se prefieren los alquilpoliglicosidos con valores x de 1,1 a 1,6. Se prefieren, sobre todo, los alquilpoliglicósidos en los que x es 1,1 a 1,4.

Los alquilpoliglicosidos pueden mejorar su fijación de los componentes aromáticos en el cabello, además de su efecto tensioactivo. El especialista utilizará, preferentemente, esta clase de sustancias como otra sustancia contenida en los preparados acordes a la invención, para el caso en que se desee un efecto del aceite perfumado en el cabello más allá de la duración del tratamiento del cabello.

También pueden ser aplicados, acorde a la invención, los homólogos alcoxlados de los alquilpoliglicósidos mencionados. Estos homólogos pueden contener, en promedio, hasta 10 unidades de óxido etilénico y/o óxido propileno por unidad de alquilglicósido.

Además, se pueden aplicar tensioactivos zwitteriónicos, especialmente como co-tensioactivos. Se denominan tensioactivos zwitteriónicos aquellos compuestos activos en la superficie que portan en la molécula, al menos, un grupo amonio cuaternario y, al menos, un grupo COO⁽⁻⁾ o SO₃⁽⁻⁾. Los tensioactivos zwitteriónicos especialmente adecuados son las denominadas betaínas como N-alquil-N,N-dimetilamonio-glicinatos, por ejemplo, el cocoalquil-dimetilamonio-glicinato, N-acil-aminopropil-N,N-dimetilamonio-glicinatos, por ejemplo, el cocoacilaminopropil-dimetilamonio-glicinato, y 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxi-etil-imidazolininas con, en cada caso, 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo o acilo, así como el cocoacilaminoetilhidroxietilcarboximetilglicinato. Un tensioactivo zwitteriónico preferido es el derivado de amida de ácidos grasos conocida bajo la denominación INCI de Cocamidopropyl Betaine.

También son especialmente adecuados como co-tensioactivos los tensioactivos anfólicicos. Por tensioactivos anfólicicos se entienden aquellos compuestos de acción superficial que contienen, además de un grupo alquilo o acilo C₈-C₁₈ en la molécula, al menos, un grupo amino libre y, al menos, un grupo -COOH o -SO₃H y poseen la capacidad de conformar sales internas. Ejemplos de tensioactivos anfólicicos adecuados son N-alquilglicina, ácido N-alquilpropiónico, ácido N-alquilaminobutírico, ácido N-alquiliminopropiónico, N-hidroxi-etil-N-alquilamidopropilglicina, N-alquiltaurina, N-alquilsarcosina, ácido 2-alquilaminopropiónico y ácido alquilaminoacético, con, en cada caso, aproximadamente 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo. Los tensioactivos especialmente preferidos son el N-cocoalquilaminopropionato, el cocoacilaminoetilaminopropionato y la acilsarcosina C₁₂₋₁₈.

Acorde a la invención, se aplican, como tensioactivos catiónicos, especialmente, aquellos del tipo de los compuestos cuaternarios de amonio, de los esterquats y de las amidoaminas.

Los compuestos de amonio cuaternarios preferidos son halogenuros de amonio, especialmente, cloruros y bromuros, por ejemplo, cloruros de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio y cloruros de trialquildimetilamonio, por ejemplo, cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio y cloruro de tricetiltrimetilamonio, así como los compuestos de imidazolio conocidos bajo la denominación INCI de Quaternium-27 y Quaternium-83. Las cadenas alquilo largas de los tensioactivos mencionados anteriormente presentan, preferentemente, 10 a 18 átomos de carbono.

En caso de los esterquats, se trata de sustancias conocidas que contienen, al menos, una función éster, como también, al menos, un grupo amonio cuaternario, como elementos estructurales. Los esterquats preferidos son las sales de ésteres cuaternarios de ácidos grasos con trietanolamina, sales de ésteres cuaternarios de ácidos grasos con dietanolalquilaminas y sales de ésteres cuaternarios de ácidos grasos con 1,2-dihidroxipropildialquilaminas. Este tipo de productos se comercializan, por ejemplo, con las denominaciones comerciales Stepantex®, Dehyquart® y Armocare®. Los productos Armocare® VGH-70, un cloruro de N,N-bis (2-palmitoiloxietil) dimetilamonio, así como Dehyquart® F-75 y Dehyquart® AU-35, son ejemplos de este tipo de esterquats.

ES 2 337 775 T3

Las alquilamidoaminas se obtienen habitualmente por amidación de ácidos grasos naturales o sintéticos y cortes de ácidos grasos con dialquilaminoaminas. Un compuesto especialmente adecuado, acorde a la invención, de este grupo de sustancias, es la estearamidopropildimetilamina que se puede adquirir en el mercado bajo la denominación de Tegoamid® S 18.

Otros tensioactivos utilizables, acorde a la invención, son los hidrolisatos de proteína cuaternizados.

Acorde a la invención, también son adecuados los aceites siliconados catiónicos, por ejemplo, los productos comercializados Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), Dow Corning 929 Emulsion (contiene una silicona modificada con hidroxilamina, también denominada amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) así como Abil®-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxano dicuaternario, Quaternium-80).

Un ejemplo de un derivado de la glucosa cuaternario, aplicable como tensioactivo catiónico es el producto comercial Glucquat® 100, acorde a la nomenclatura INCI, un "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

En los compuestos con grupos alquilo utilizados como tensioactivos se puede tratar, en cada caso, de sustancias uniformes. Pero, en general, en la elaboración se prefiere partir de materias primas vegetales o animales nativas, de modo tal que se obtengan mezclas de sustancias con diferentes largos de cadenas alquilo, dependiendo de la materia prima respectiva.

En caso de los tensioactivos que representan productos de fijación de óxido etilénico y/o óxido propileno en alcoholes grasos o derivados de estos productos de fijación, se pueden utilizar tanto productos con una distribución de homólogos "normal" como así también aquellos con una distribución de homólogos concentrada. Bajo la denominación de distribución de homólogos normal entendemos mezclas de homólogos que se obtienen en la conversión de alcoholes grasos y óxidos de alcohol utilizando como catalizadores a metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos. Las distribuciones de homólogos concentradas se obtienen, por el contrario, cuando se utilizan como catalizadores, por ejemplo, hidrotalcitas, sales de metales alcalino-terrosos de ácidos éter-carboxílicos, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalino-terrosos. Se puede preferir la utilización de productos con distribución de homólogos concentrada.

Además, los agentes acordes a la invención pueden contener, preferentemente, una sustancia activa condicionante, seleccionada del grupo de los tensioactivos catiónicos, polímeros catiónicos, alquilamidoaminas, aceites parafínicos, aceites vegetales y aceites sintéticos.

Se prefieren, como sustancias activas condicionantes, los polímeros catiónicos. Estos son, en general, polímeros que contienen un átomo de nitrógeno cuaternario, por ejemplo, en forma de un grupo amonio.

Los polímeros catiónicos preferidos son, por ejemplo, derivados cuaternizados de la celulosa, como los que se pueden adquirir en el mercado bajo las denominaciones Celquat® y Polymer JR®. Los compuestos Celquat® H 100, Celquat® L 200 y el polímero JR® 400 son derivados cuaternarios preferidos de la celulosa.

- Sales polímeras de dimetildialilamonio y sus copolímeros con ácido acrílico así como ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico. Los productos adquiribles bajo las denominaciones Merquat® 100 (poli(cloruro de dimetildialilamonio)), Merquat® 550 (copolímero de acrilamida-cloruro de dimetildialilamonio) y Merquat® 280 (copolímero de cloruro de dimetildialilamonio-ácido acrílico) son ejemplos de tales polímeros catiónicos.

- Copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternarios del dialquilaminoacrilato y dialquilamino-metacrilato, por ejemplo, copolímeros de dimetilaminoetilmetacrilato y vinilpirrolidona cuaternizados con dietilsulfato. Tales compuestos se pueden obtener bajo la denominación Gafqua® 734 y Gafquat® 755 en el mercado.

- Copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolinio, como aquellos que se puede adquirir bajo la denominación Luviquat®.

- Alcohol de polivinilo cuaternario, así como los polímeros conocidos como

- Polyquaternium 2,

- Polyquaternium 17,

- Polyquaternium 18, y

- Polyquaternium 27, con átomos de nitrógeno cuaternarios en la cadena principal de polímeros.

ES 2 337 775 T3

Se prefieren especialmente los polímeros catiónicos de los cuatro grupos mencionados, se prefieren, sobre todo, Polyquaternium-2, Polyquaternium-10 y Polyquaternium-22.

5 Como sustancias activas condicionantes son adecuados, además, los aceites de silicona, especialmente, siloxanos de dialquilo y alquilarilo, por ejemplo, dimetilpolisiloxano y metilfenilpolisiloxano, así como sus análogos alcoxilados y cuaternarios. Ejemplos de tales siliconas son los productos comercializados por Dow Corning con las denominaciones DC 190, DC 200, DC 344, DC 345 y DC 1401 así como los productos comerciales Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), Dow Corning® 929 Emulsion (que contiene una silicona modificada con hidroxilamina, también denominada amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067
10 (fabricante: Wacker) así como Abil®-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxano dicuaternario, Quaternium-80).

También pueden utilizarse como sustancias activas condicionantes los aceites parafinicos, alquenos oligómeros obtenidos sintéticamente así como aceites vegetales como aceite de joroba, aceite de girasol, aceite de naranja, aceite
15 de almendras, aceite de germen de trigo y aceite de melocotón.

También son compuestos adecuados para el acondicionamiento de cabello los fosfolípidos, por ejemplo, lecitina de soja, lecitina de huevo y cefalina.

20 Otras sustancias activas, auxiliares y aditivas son, por ejemplo,

- polímeros no iónicos, por ejemplo, copolímeros de vinilopirrolidona/acrilato de vinilo, polivinilpirrolidona y copolímeros de vinilopirrolidona/acetato de vinilo y polisiloxanas,
- 25 - polímeros zwitteriónicos y anfóteros, por ejemplo, copolímeros de cloruro de acrilamidopropiltrimetilamónio/acrilato y copolímeros de octilacrilamida/metilmetacrilato/tert-butilaminoetilmetacrilato/2-hidroxipropilmetacrilato,
- polímeros aniónicos, por ejemplo, ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos reticulados, copolímeros de
30 viniloacetato/ácido crotónico, copolímeros de vinilopirrolidona/acrilato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo/butilmaleato/isobomilacrilato, copolímeros de metilviniléter/ácido maleínico y terpolímeros de ácido acrílico/etilacrilato/N-tert.butil-acrilamida,
- espesantes como agar-agar, goma guar, alginato, goma xantano, goma arábica, goma karaya, goma garrofin, goma de linaza, dextrano, derivados de la celulosa, por ejemplo, metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y carboximetilcelulosa, fracciones de almidón y derivados como amilosa, amilopectina y dextrina, arcillas, por ejemplo, bentonita o hidrocoloides completamente sintéticos, por ejemplo, alcohol polivinilo,
- 35 - estructurantes como ácido maléico y ácido láctico,
- compuestos acondicionadores de cabello como fosfolípidos, por ejemplo, lecitina de soja, lecitina de huevo y cefalina,
- hidrolisatos de proteína, especialmente hidrolisatos de elastina, colágeno, queratina, proteína láctica, proteína de soja y proteína de trigo, sus productos de condensación con ácidos grasos así como hidrolisatos de
45 proteína cuaternizados,
- aceites perfumados, dimetilisorbido y ciclodextrina,
- 50 - solventes y mediadores, como etanol, isopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerina y dietilenglicol,
- agentes de acción mejoradora de la estructura fibrosa, especialmente mono, di y oligosacáridos, por ejemplo, glucosa, galactosa, fructosa, levulosa y lactosa,
- 55 - aminas cuaternizadas como metosulfato de metil-1-alquilamidoetil-2-alquilimidazolinio
- antiespumantes, como siliconas,
- colorantes para teñir el agente,
- 60 - agentes anticaspa como piroctona-olamina, omadina de zinc y climbazol,
- agentes antisolares, especialmente, benzofenonas derivadas, derivados de ácido cinámico y triazinas,
- 65 - sustancias para regular el valor del pH, por ejemplo, ácidos habituales, especialmente ácidos de consumo y bases,
- agentes activos, como alantoina, ácido pirrolidoncarboxílico y sus sales, así como bisabolol,

ES 2 337 775 T3

- vitaminas, provitaminas y precursores de vitaminas, especialmente, aquellas de los grupos A, B3, B5, B6, C, E, F y H,
- extractos vegetales como extractos de té verde, corteza de roble, ortiga, hamamelis, lúpulo, manzanilla, raíz de cardillo, cola de caballo, espino blanco, flor de tilo, almendra, aloe vera, hoja de pino, castaña de indias, madera de sándalo, enebro, coco, mango, damasco, lima, trigo, kiwi, melón, naranja, toronja, salvia, romero, abedul, malva, berro de prado, serpol, milenrama, tomillo, melisa, gatuña, tusilago, malvavisco, meristem, ginseng y raíz de jengibre,
- colessterina,
- agentes consistenciadores como ésteres de azúcar, poliolésteres o poliálquiléteres,
- grasas y ceras como cetina, cera de abeja, cera montana y parafinas,
- alcanolamidas de ácidos grasos,
- complejantes como EDTA, NTA, ácido β -alanina acético y ácidos fosfónicos,
- sustancias hinchantes y penetrantes, como glicerina, propilenglicolmonoetiléter, carbonatos, carbonatos de hidrógeno, guanidina, urea, así como fosfatos primarios, secundarios y terciarios,
- agentes enturbiantes como látex, copolímeros de estírol/PVP y estírol/acrilamida
- agentes abrillantador efecto perla como etilenglicolmono y diestearato, así como diestearato PEG-3,
- pigmentos,
- agentes estabilizantes para peróxido de hidrógeno y otros agentes de oxidación,
- agentes expansores como mezclas de propano-butano, N₂O, dimetiléter, CO₂ y aire,
- antioxidantes.

En relación con otros componentes opcionales, así como de las cantidades utilizadas de estos componentes, se hace referencia explícita a los manuales pertinentes conocidos por el especialista, por ejemplo, Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika (Fundamentos y fórmulas de los productos cosméticos), 2ª edición, Editorial Hüthig Buch, Heidelberg, 1989.

Un segundo objeto de la invención es un procedimiento para el teñido de fibras queratínicas, caracterizado porque, acorde a una de las reivindicaciones 1 a 23, es aplicado, en un preparado cosmético adecuado, sobre las fibras por teñir, y tras un tiempo de actuado se enjuaga o se lava con un champú.

Un tercer objeto de la invención es la utilización de los agentes acordes a una de las reivindicaciones 1 a 23 para teñir fibras queratínicas.

Los siguientes ejemplos tienen la finalidad de explicar en mayor detalle la presente invención, pero no limitarla.

(Tabla pasa a página siguiente)

Ejemplos*1. Composición de las cremas de teñido*

5	Alcohol graso de sebo	17,0
	Lorol®techn. ¹	4,0
10	Texapon®N 28 ²	40,0
	Dehyton®K ³	25,0
	Eumulgin®B2 ⁴	1,5
15	Agua destilada	12,5
	Alcohol graso C ₁₂₋₁₈ (Cognis)	
20	² sulfato de éter láurico de sodio (aprox. 28% de sustancia activa); denominación INCI: Sodium Laureth Sulfate) (Cognis)	
25	³ derivado de amida de ácidos grasos con estructura de betaína de la fórmula R-CONH (CH ₂) ₃ N ⁺ (CH ₃) ₂ CH ₂ COO ⁻ (aprox. 30 % de sustancia activa; denominación INCI: Cocoamidopropyl Betaine) (Cognis)	
30	⁴ alcohol cetilestearilo con aprox. 20 mol de EO (denominación INCI: Cetareth-20) (Cognis)	
35		

40 En primer lugar se obtuvo una base cremosa con la siguiente composición (todas las indicaciones se refieren la proporción de masa en g, salvo indicación contraria):

A partir de esta crema se obtuvieron luego las siguientes emulsiones para el teñido del cabello:

45	Base cremosa	50,0
	Componente de agentes reveladores	7,5 mmol
50	Agente de copulación	7,5 mmol
	Na ₂ SO ₃ (inhibidor)	1,0
55	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,0
	Solución concentrada de amoníaco	ad pH 10
	Agua	ad 100

60

Los componentes se mezclaron entre sí en el orden indicado. Tras la adición de precursores de agentes colorantes de oxidación y del inhibidor, primero se ajustó el valor del pH en 10 con una solución concentrada de amoníaco, luego se completó con agua hasta alcanzar los 100 g.

65

El revelado oxidativo del colorante se llevó a cabo con una solución de peróxido de hidrógeno al 3% como agente de oxidación. Para ello, se mezclaron 100 g de la emulsión con 50 g de la solución de peróxido de hidrógeno (al 3%).

ES 2 337 775 T3

La crema de teñido se aplicó sobre mechones de, aproximadamente, 5 cm. de largo de un cabello humano estandarizado, con un agrisamiento del 90%, pero no tratado previamente de manera especial y se dejó actuar durante 30 minutos a 32°C. Tras finalizar el proceso de teñido el cabello fue enjuagado, lavado con un agente de lavado de cabello habitual y posteriormente, secado.

2. Ejemplos de teñido

a)

Se seleccionaron las siguientes combinaciones de reveladores y copuladores; los resultados del teñido se pueden tomar de la siguiente tabla.

1. Componentes del agente revelador

Dihidrocloreto de bis-(5-amino-2-hidroxifenil) metano (E)

2. Componentes del agente revelador

- Disulfato de 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietil) pirazol (E'1)
- Sulfato de 4-hidroxi-2,5,6,2-tetrametilpirimidina (E'2)
- Sulfato de 2-dimetilamino-4,5,6-triaminopirimidina (E'3)
- Sulfato de 2,4,5,6-tetraaminopirimidina (E'4)

Agentes de copulación:

- 2-cloro-6-metil-3 aminofenol (K1)
- m-aminofenol (K2)
- Tetrahidrocloreto de 1,3-bis-(2',4'-diaminofenoxi) propano (K3)
- 2,7-dihidroxinaftalina (K4)
- 2-amino-3-hidroxipiridina (K5)
- Resorcina (K6)

Agentes reveladores	Agentes de copulación	Tono del cabello teñido
E + E'1	K1	marrón Granada
E + E'1	K2	Cuba
E + E'1	K3	rojo oporto
E + E'2	K4	marrón amarillento
E + E'3	—	marrón rojizo
E + E'4	K5	marrón camello
E + E'1	K6	marrón Madeira
E + E'1	K5	marrón rojizo

ES 2 337 775 T3

b) además, los mechones de cabello se tiñeron con las siguientes fórmulas:

Fórmula 1/color obtenido Rojo oporto

5	(indicaciones en % en peso)	
	Mezcla de alcohol graso C ₁₂ -C ₁₈ ¹	10,0
10	Texapon® K14 S70C ⁵	2,5
	Plantaren® 1200 UP ⁶	2,0
15	Akypo Soft® 45 NU ⁷	12,0
	Eutanol® G ⁸	1,0
	Eumulgin® B1 ⁹	0,5
20	Eumulgin® B2 ⁴	0,5
	Polymer W® 37194 (Stockhausen) ¹⁰	2,0
25	Cosmedia Guar® C261 ¹¹	0,2
	Mirapol® A15 (Polyquaternium 2) ¹²	0,5
	Ácido ascórbico	0,4
30	Sulfato de amonio	0,5
	Dihidrocloreto de bis-(5- amino- 2- hidroxifenil) metano	0,124
35	Sulfato de p-toluilendiamina	1,21
	Dihidrocloreto de 4- amino- 2- aminometilfenol	0,01
40	4- amino- 3- metilfenol	0,077
45	Sulfato de 2,4,5,6- tetraaminopirimidina	0,08
	Sulfato de 4- hidroxil- 2,5,6- triaminopirimidina	0,02
50	Sulfato de 4,5- diamino- 1-(2'- hidroxietil) pirazol	0,02
55	2,7- dihidroxinaftalina	0,035
	2- amino- 3- hidroxipiridina	0,44
60	3- amino- 2- metilamino- 6- metoxipiridina	0,002
	2,6- dihidroxil- 3,4- dimetilpiridina	0,002
65	Resorcina	0,12

ES 2 337 775 T3

	2- metilresorcina	0,72
	3- aminofenol	0,007
5	4 ácido amino-2- nitro- difenilamina- 2'	0,05
	carboxílico	
10	2- Etilamino- 4- nitro-6- clorofenol	0,05
	Amoníaco al 25 %	ad pH 9,8
	Agua	ad 100 %

15

Fórmula 2/color obtenido: marrón violáceo

20 (indicaciones en % en peso)

	Mezcla de alcohol graso C ₁₂ -C ₁₈ ¹	8,0
25	Texapon® NSO ¹³	2,0
	Dehyton® K3	1,0
	Oleato de potasio	2,0
30	isoestearato de potasio	2,0
	Ácido miristínico	1,0
35	Eumulgin® B2 ⁴	0,5
	Westvaco Diacid H 240, Sal de K ¹⁸	2,0
40	Merquat® 550 (Polyquaternium 7) ¹⁴	0,2
	Luviquat® FC 370 (Polyquaternium 16) ¹⁵	0,1
45	Merquat® 280 (Polyquaternium 22) ¹⁶	0,1
	Gafquat® HS-100 (Polyquaternium 28) ¹⁷	0,1
50	Ácido ascórbico	0,4
	Sulfato de amonio	0,5
	Dihidrocloruro de bis-(5- amino- 2- hidroxifenil) metano	0,124
55	Sulfato de p-toluilendiamina	0,40
60	Sulfato de 2-(2'- hidroxietil)-p- fenilendiamina	0,10
	2- aminometil- 1-4- aminofenol	0,01
65	Sulfato de 4,5- diamino- 1-(2'-	0,24

ES 2 337 775 T3

hidroxietil-pirazol)

	2,7- dihidroxinaftalina	0,10
5	5- amino- 3- metilfenol	0,15
	5-(2'- hidroxietil) amino- 3- metilfenol	0,44
10	5- amino- 4- cloro- 2- metilfenol	0,1
	Resorcina	0,04
	2- metilresorcina	0,08
15	4- Clororesorcina	0,05
	Amoníaco al 25 %	ad pH 9,8
20	Agua	ad 100 %

25 *Fórmula 3/color obtenido: Rojo inglés*

(indicaciones en % en peso)

30	Mezcla de alcohol graso C ₁₂ -C ₁₈ ¹	8,0
	Texapon® NSO ¹³	2,0
	Dehyton® K3	1,0
35	Oleato de potasio	2,0
	Isoestearato de potasio	2,0
40	Ácido miristínico	1,0
	Eumulgin® B2 ⁴	0,5
	Westvaco Diacid H 240, Sal de K ¹⁸	2,0
45	Merquat® 550 (Polyquaternium 7) ¹⁴	0,2
	Luviquat® FC 370 (Polyquaternium	0,1
50	16) ¹⁵	
	Merquat® 280 (Polyquaternium 22) ¹⁶	0,1
	Gatquat® HS-100 (Polyquaternium 28) ¹⁷	0,1
55	Ácido ascórbico	0,4
	Sulfato de amonio	0,5
60	Dihidrocloruro de bis-(5- amino- 2- hidroxifenil)-metano	0,030
65	Tetrahidrocloruro de 4-amino-2-{(4-[5'-	0,012

ES 2 337 775 T3

	amino-2'-hidroxi-	fenil)-	
	metil]piperazinil)metil}- fenol		
5	Dihidrocloruro de p-fenilendiamina	0,10	
	Dihidrocloruro de 4- amino- 2-	0,3	
10	aminometilfenol		
	Dihidrocloruro de 4- amino- 2-	0,8	
	((dietilamino) metil)fenol-		
15	4- amino- 3- metilfenol	0,011	
	Sulfato de 2,4,5,6- tetraaminopirimidina	0,80	
20	Sulfato de 4- hidroxi- 2,5,6-	0,08	
	triaminopirimidina		
	2,7- dihidroxinaftalina	0,33	
25	5-(2'- hidroxietil) amino- 2- metilfenol	0,015	
	5- amino- 4- cloro- 2- metilfenol	0,030	
30	Resorcina	0,044	
	2- metilresorcina	0,25	
	3- Aminofenol	0,004	
35	4 ácido amino-2- nitro- difenilamina- 2'	0,15	
	carboxílico		
40	4- amino- 3- nitrofenol	0,25	
	Amoníaco al 25 %	ad pH 9,8	
	Agua ad	100 %	
45	⁵ Lauril-miristil éter sulfato sódico (68-73 % de sustancia activa; denominación INCI:		
50	Sodium Myreth Sulfate) (Cognis)		
	⁶ 1,4- glucósido de alcohol graso C ₁₂₋₁₆ (50 – 53 % de sustancia activa; denominación INCI:		
55	Lauryl Glucoside; (Cognis)		
	⁷ Alcohol graso C ₁₂₋₁₄ - 4,5- EO- ácido acético –sal		
60	sódica (21% de sustancia activa); denominación INCI:		
	Sodium Laureth- 6 Carboxylate) (KAO)		
65	⁸ 2-octildecanol; denominación INCI: Octyl Decanol;		

(Cognis)

⁹ alcohol cetilestearilo con 12 mol de EO;
denominación INCI: Cetareth-12; (Cognis)

¹⁰ copolímero de ácido acrílico-sal sódica- cloruro de
acrilamidopropiltrimetilamonio; denominación INCI:
Acrylamidopropyltrimoniumchloride/ Acrylates
Copolymer; (Stockhausen)

¹¹ cloruro de guarhidroxipropiltrimetilamonio;
denominación INCI: Guar Hydroxypropyltrimonium
Chloride; (Cognis)

¹² Poli [N-(3-(dimetilamonio) propil)-N'-[3- etilenoxi-
etilen- dimetilamonio) propil]-urea- dicloruro;
denominación INCI: Polyquaternium-2; (Rhodia)

¹³ lauril éter sulfato de sodio (aprox. 27% de sustancia
activa; denominación INCI: Sodium Laureth Sulfate)
(Cognis)

¹⁴ Copolímero de dimetildialilamonio - acrilamida
(8,1-9 % de sustancia activa; denominación INCI:
Polyquaternium-7 (Chemviron)

¹⁵ copolímero de metacloruro de vinilimidazolio –
vinilpirrolidona; denominación INCI: Polyquaternium-
16) (BASF)

¹⁶ Copolímero de cloruro de dimetildialilamonio -
ácido acrílico (35 % de sustancia activa);
denominación INCI: Polyquaternium-22 (Chemviron)

¹⁷ Copolímero de vinilpirrolidona-cloruro de
metacrilamidopropilmetilamonio (19-21 % de
sustancia activa); denominación INCI:
Polyquaternium-28 (General Anilin Firm Corp.)
¹⁸ ácido 4- hexil- 5 (6)-carboxi-2- ciclohexeno- 1-
octanoico, sal de potasio; (Westvaco Chemicals)

REIVINDICACIONES

1. Agente para teñir fibras queratínicas, especialmente, cabello humano, **caracterizado** porque en un medio adecuado para el teñido, contiene, como precursores para el colorante por oxidación, una combinación de

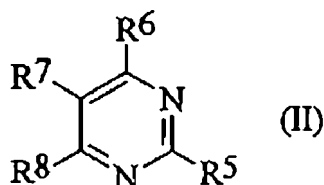
a) bis-(5-amino-2-hidroxifenil)-metano o una de sus sales fisiológicamente tolerables, como componente de agentes reveladores y

b) al menos, otro componente heterociclo de agentes reveladores, seleccionado del grupo de

- derivados de la pirimidina,
- derivados del pirazol y los
- derivados del pirazol y la pirimidina,

así como sus sales fisiológicamente tolerables.

2. Agente acorde a la reivindicación 1, **caracterizado** porque el derivado de la pirimidina está seleccionado entre los compuestos de la fórmula (II)



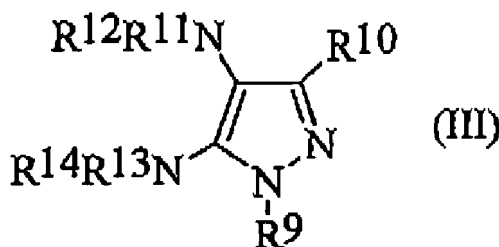
en la cual

- R⁵ representa un grupo hidroxilo o un grupo -NRR', en el cual R y R' representan, independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo hidroxialquilo o alquilo, con, respectivamente, 1 a 4 átomos de carbono, o forman, con el átomo de nitrógeno portante, un sistema heterocíclico,
- R⁶, R⁷ y R⁸ representan, independientemente entre sí, un grupo hidroxilo, un grupo amino o un grupo dialquilamino C₁-C₄,

así como sus sales fisiológicamente tolerables.

3. Agente acorde a la reivindicación 2, **caracterizado** porque el derivado de la pirimidina de la fórmula (II) está seleccionado entre 4-hidroxil-2,5,6-triaminopirimidina, 5-hidroxil-2,4,6-triaminopirimidina, 2-dimetilamino-4,5,6-triaminopirimidina y 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, así como sus sales fisiológicamente tolerables.

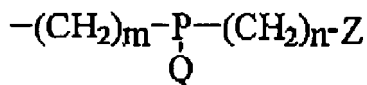
4. Agente acorde a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el derivado del pirazol está seleccionado entre los compuestos de la fórmula (III)



en la cual

- R⁹, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ son, independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o de cadena ramificada, un grupo mono o polihidroxialquilo C₁-C₄, un grupo aminoalquilo C₂-C₄, un grupo fenilo, que, eventualmente, está sustituido con un grupo nitro, un grupo trifluorometilo o un grupo amino,

un grupo bencilo, eventualmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo alquilo C₁-C₄, un grupo metilendioxi o un grupo amino, un grupo piridilo, un grupo tienilo, un grupo furilo o un grupo



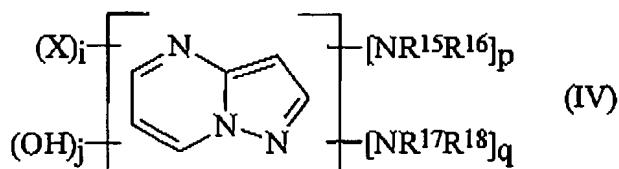
en el cual m y n son, independientemente entre sí, números enteros en el rango de 1 a 3, P representa oxígeno o un grupo NH-, Q es hidrógeno o un grupo metilo y Z es un grupo metilo, un grupo -OR o -NRR', asimismo, R y R' pueden ser, independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo metilo o etilo y, en el caso en que R¹³ es hidrógeno, R¹⁴ también puede ser alquilamino C₁-C₄ y

- R¹⁰ representa hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o de cadena ramificada, un grupo hidroxialquilo C₂-C₄, un grupo aminoalquilo C₁-C₄, un grupo alquiloamino N-C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, un grupo alcoximetilo C₁-C₄, un grupo fenilo, eventualmente sustituido con un átomo de halógeno, un grupo alquilo C₁-C₄, un grupo alcoxi C₁-C₄, un grupo amino, un grupo trifluorometilo, un grupo aminoalquilo C₁-C₄ o un grupo nitro, un heterociclo, seleccionado entre tiofeno, furano y piridina, o un grupo -(CH₂)_p-O-(CH₂)_q-OR', en el cual R' representa hidrógeno o un grupo metilo y p y q son números enteros, que se encuentran, independientemente entre sí, en el rango de 1 a 3, o hidrógeno con la condición de que R⁹ sea diferente de un grupo bencilo insustituido o sustituido.

5. Agente acorde a la reivindicación 4, **caracterizado** porque el derivado del pirazol está seleccionado entre 4,5-diaminopirazol, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietil)-pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetil-pirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenil-pirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenil-pirazol, 1-benzil-4,5-diamino-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-tert,-butil-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietil)-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetil-pirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metil-pirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropil-pirazol o las sales fisiológicamente tolerables de dichos compuestos.

6. Agente acorde a la reivindicación 5, **caracterizado** porque el derivado del pirazol es 4,5-diamino-1-(2'-hidroxietil)-pirazol o una de sus sales fisiológicamente tolerables.

7. Agente acorde a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el derivado del pirazol y la pirimidina está seleccionado entre los compuestos de la fórmula (IV)



en la cual:

- R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ son, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₄, un radical arilo, un radical hidroxialquilo C₁ a C₄, un radical polihidroxialquilo C₂ a C₄, un radical alcoxi (C₁ a C₄)-alquilo (C₁ a C₄), un radical aminoalquilo C₁ a C₄, que eventualmente puede estar protegido por un radical acetil-ureido o un radical sulfonilo, un radical alquilamino (C₁ a C₄)-alquilo (C₁ a C₄), un radical Di-[alquilo(C₁ a C₄)]-aminoalquilo (C₁ a C₄), asimismo, los radicales dialquilo eventualmente forman un ciclo de carbono o un heterociclo con 5 o 6 eslabones de cadena, un radical hidroxialquilo C₁ a C₄ o un di-[hidroxialquilo]-(C₁ a C₄)-aminoalquilo-(C₁ a C₄),
- los radicales X representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₄, un radical arilo, un radical hidroxialquilo C₁ a C₄, un radical polihidroxialquilo C₂ a C₄, un radical aminoalquilo-(C₁ a C₄), un radical alquiloamino (C₁ a C₄), un radical di-[alquilo(C₁ a C₄)]-aminoalquilo (C₁ a C₄);
- asimismo, los radicales dialquilo conforman, eventualmente, un ciclo de carbono o un heterociclo con 5 o 6 eslabones, un radical hidroxialquilo C₁ a C₄ o un di-(hidroxialquilo C₁ a C₄)-aminoalquilo, un radical amino, un radical alquilo C₁ a C₄ o di-(hidroxialquilo C₁ a C₄)-amino, un átomo de halógeno, un grupo de ácido carboxilo o un grupo de ácido sulfónico,
- i posee el valor 0, 1, 2 o 3,
- p posee el valor 0 o 1,

- q posee el valor 0 o 1 y
- j posee el valor 0 o 1,

con el requisito de que

- la suma de p + q no sea igual a 0,
- si p + q es igual a 2, n posea el valor 0, y los grupos NR¹⁵R¹⁶ y NR¹⁷R¹⁸ ocupen las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) o (3,7);
- si p + q es igual a 1, n posea el valor 1, y los grupos NR¹⁵R¹⁶ (o NR¹⁷R¹⁸) y el grupo OH ocupen las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) o (3,7).

8. Agente acorde a la reivindicación 7, **caracterizado** porque el derivado de pirazol-pirimidina está seleccionado entre pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina, 2,5-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina, pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina, 2,7-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina, 3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ol, 3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-5-ol, 2-(3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol, 2-(7-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol, 2-[(3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol, 2-[(7-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol, 5,6-dimetilpirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina, 2,6-dimetilpirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina y 3-amino-7-dimetilamino-2,5-dimetilpirazol-[1,5-a]-pirimidina o una de las sales fisiológicamente tolerables de dichos compuestos.

9. Agente acorde a una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque contiene, al menos, un componente de agentes reveladores más.

10. Agente acorde a la reivindicación 9, **caracterizado** porque el otro componente de agentes reveladores está seleccionado entre p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, p-aminofenol, 1-(2'-hidroxietil)-2,5-diaminobenzol, 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxidecano, N,N-bis-(2'-hidroxietil)-p-fenilendiamina, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-2-((diethylamino)-metil)-fenol, 4-amino-2,6-diclorofenol o 2-aminometil-4-aminofenol, así como las sales fisiológicamente tolerables de estos compuestos.

11. Agente acorde a una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque contiene, al menos, un agente de copulación.

12. Agente acorde a la reivindicación 11, **caracterizado** porque el agente de copulación está seleccionado entre 1-naftol, 1,5-dihidroxinaftalina, 1,7-dihidroxinaftalina, 2,7-dihidroxinaftalina, 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 5-(2'-hidroxietilamino)-3-metilfenol, 2,4-dicloro-3-aminofenol, 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, 2-metil-4-cloro-5-aminofenol, resorcina, monometilester de resorcina, 2-clororesorcina, 4-clororesorcina, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina, m-fenilendiamina, 2-metilamino-3-amino-6-metoxipiridina, 2,4-diaminofenoxietanol, 1,3-bis-(2',4'-diaminofenoxi)-propano, 2-amino-3-hidroxipiridina o 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, así como las sales fisiológicamente tolerables de estos compuestos.

13. Agente acorde a una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque contiene, además, precursores de colorantes análogos a los naturales, como los derivados del indol e indolina.

14. Agente acorde a una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque los componentes de agentes reveladores se encuentran en una cantidad de 0,005 a 20% en peso, preferentemente, de 0,1 a 5% en peso, y los agentes de copulación, en una cantidad de 0,005 a 20% en peso siempre en relación a la cantidad total de colorante de oxidación.

15. Agente acorde a una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque contiene, al menos, un colorante directo.

16. Procedimiento para el teñido de fibras queratínicas, **caracterizado** porque un agente para teñir fibras queratínicas acorde a una de las reivindicaciones 1 a 15 es aplicado, en un preparado cosmético adecuado, sobre las fibras por teñir, y tras un tiempo de actuado se enjuaga o se lava con un champú.

17. Utilización de los agentes acordes a una de las reivindicaciones 1 a 15 para teñir fibras queratínicas.