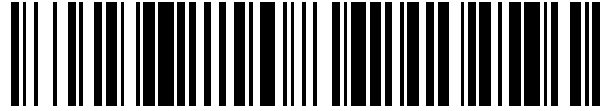


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 287 663**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/41** (2006.01)

**A61Q 5/10** (2006.01)

**A61Q 5/06** (2006.01)

**A61K 8/49** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.1998 E 04290396 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **08.11.2017 EP 1437123**

54 Título: **Composición para la tinción de las fibras queratínicas y procedimiento de tinción que utiliza esta composición**

30 Prioridad:

**22.10.1997 FR 9713240**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:

**02.02.2018**

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)  
14, rue Royale  
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**RONDEAU, CHRISTINE**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 287 663 T5

DESCRIPCION

Composición para la tinción de las fibras queratinicas y procedimiento de tinción que utiliza esta composición.

La invención tiene por objeto una composición para la tinción de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante directo nitrado bencénico, así como el procedimiento de tinción que utiliza esta composición.

Es bien conocida la tinción de las fibras queratínicas, y en particular del cabello humano, con composiciones tintóreas que contienen colorantes directos, y en particular colorantes directos nitrados bencénicos. Otros colorantes conocidos en el campo son colorantes directos catiónicos diazamerocianinas descritos en la patente EE.UU. 3.985.499. Los colorantes directos tienen, sin embargo, el inconveniente, cuando se incorporan a composiciones tintóreas, de dar lugar a coloraciones que presentan una tenacidad insuficiente, en particular frente a los champúes.

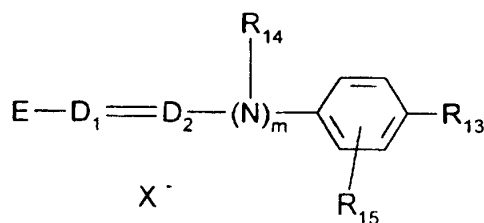
Ahora bien, la solicitante acaba de descubrir que es posible obtener nuevas tinciones capaces de conducir a coloraciones potentes, poco selectivas y que resisten bien a las diversas agresiones que pueden sufrir los cabellos asociando al menos un colorante directo catiónico convenientemente seleccionado y al menos un colorante directo nitrado bencénico.

Este descubrimiento está en la base de la presente invención.

La invención tiene, pues, como primer objeto una composición lista para su empleo para la tinción de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, caracterizada por contener, en un medio apropiado para la tinción:

- al menos un colorante directo catiónico seleccionado entre:

b) los compuestos de las fórmulas (III) siguientes:



(III)

donde:

R<sub>13</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un átomo de halógeno tal como bromo, cloro, yodo o flúor o un radical amino;

R<sub>14</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o forma con un átomo de carbono del anillo bencénico un heterociclo eventualmente oxigenado y/o sustituido por uno o varios grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

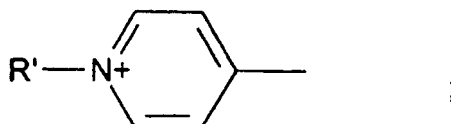
R<sub>15</sub> representa un átomo de hidrógeno o de halógeno, tal como bromo, cloro, yodo o flúor;

D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de nitrógeno o el grupo -CH;

m = 1;

X<sup>-</sup> representa un anión preferiblemente seleccionado entre cloruro, metilsulfato y acetato;

E representa un grupo seleccionado entre las estructuras siguientes:



E1

donde R' representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- y al menos un colorante directo nitrado bencénico.

5 La composición tintórea lista para su empleo según la invención conduce a coloraciones potentes, cromáticas, que presentan una baja selectividad y excelentes propiedades de resistencia a la vez frente a los agentes atmosféricos, tales como la luz y las intemperies, y frente a la transpiración y a diferentes tratamientos que pueden sufrir los cabellos (lavados, deformaciones permanentes).

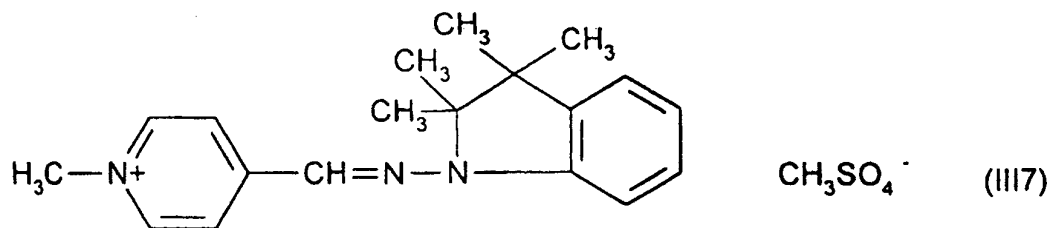
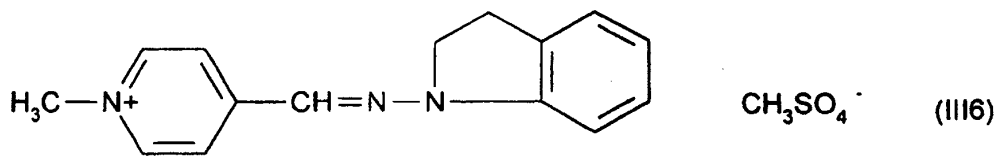
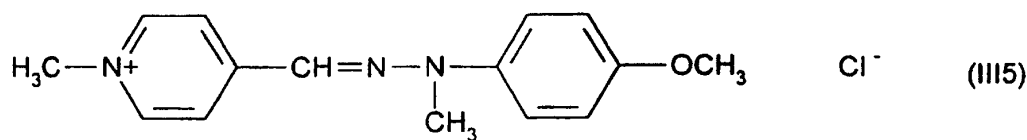
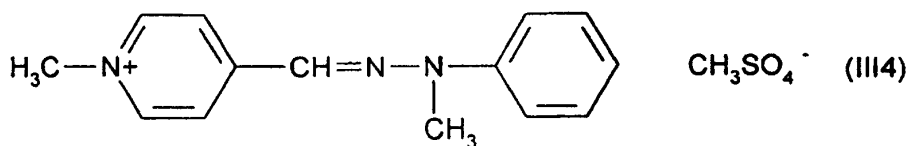
10 La invención tiene también por objeto un procedimiento de tinción de las fibras queratínicas que utiliza esta composición tintórea lista para su empleo.

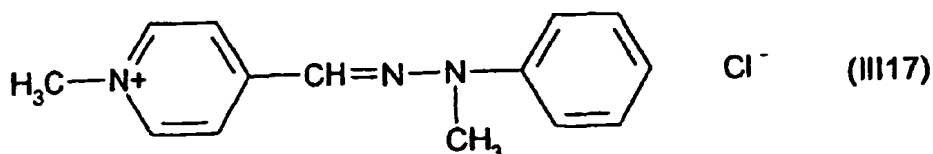
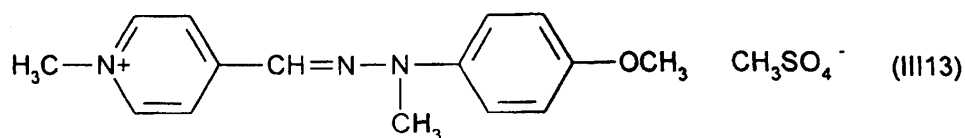
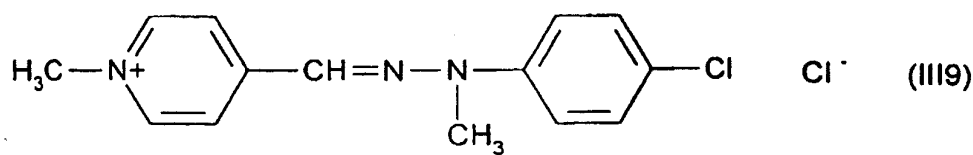
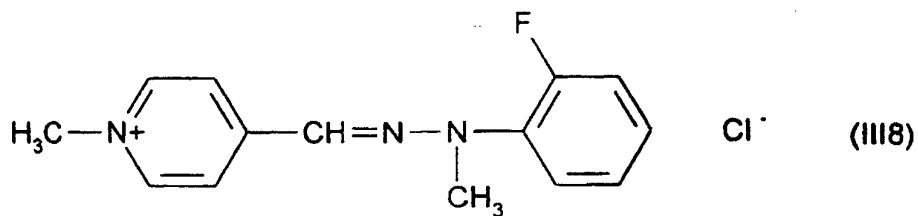
Los colorantes directos catiónicos de las fórmulas (I), (II), (III) y (III') utilizables en las composiciones tintóreas listas para su empleo según la invención son compuestos conocidos y están descritos, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 95/01772, WO 95/15144 y EP-A-0.714.954.

15 Entre los colorantes directos catiónicos de fórmula (III) utilizables en las composiciones tintóreas listas para su empleo según la invención, se pueden citar, más en particular, los compuestos que responden a las estructuras siguientes:

20

25

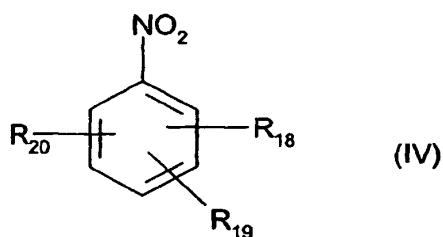




5 Entre los compuestos particulares de las estructuras descritos anteriormente, se prefieren, en particular, los compuestos que responden a las estructuras (III4), (III5) y (III13).

10 El o los colorantes directos catiónicos utilizados según la invención representan preferiblemente de un 0,001 a un 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea lista para su empleo, y aún más preferiblemente de un 0,05 a un 5% en peso aproximadamente de este peso.

15 El o los colorantes directos nitrados bencénicos que pueden ser utilizados en la composición tintórea lista para su empleo según la invención son preferiblemente seleccionados entre los compuestos de la fórmula (IV) siguiente:



donde:

- R<sub>18</sub> representa un radical amino o un radical amino monosustituido o disustituido por un radical alquilo

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ureidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo o arilo cuyo anillo de arilo está substituido por uno o varios radicales hidroxilo, carboxilo, amino o dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino;

- 5 - R<sub>19</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical amino, hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxialcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxialcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o aminoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o un radical amino monosubstituido o disubstituido por un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ureidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo o arilo cuyo anillo de arilo está substituido por uno o varios radicales hidroxilo, carboxilo, amino o dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino;
- 10 - R<sub>20</sub> representa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo nitro.

Entre los colorantes nitrados bencénicos de la fórmula (IV) anterior, se pueden citar en particular:

- el 2-amino-4-metil-5-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 4-N-(β-ureidoetil)aminonitrobenceno,
- 15 - el 4-(N-etil-N-β-hidroxi-etil)amino-1-N-(β-hidroxi-etil)-aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-metilnitrobenceno,
- el 5-cloro-3-N-(etil)amino-4-hidroxinitrobenceno,
- el 5-amino-3-cloro-4-hidroxinitrobenceno,
- 20 - el 2-N-(γ-hidroxi-propil)amino-5-N,N-bis-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 5-hidroxi-2-N-(γ-hidroxi-propil)aminonitrobenceno,
- el 1,3-bis-(β-hidroxi-etil)amino-4-cloro-6-nitrobenceno,
- 2,4-diaminonitrobenceno,
- el 3,4-diaminonitrobenceno,
- el 2,5-diaminonitrobenceno,
- 25 - el 3-amino-4-hidroxinitrobenceno,
- el 4-amino-3-hidroxinitrobenceno,
- el 5-amino-2-hidroxinitrobenceno,
- el 2-amino-5-hidroxinitrobenceno,
- el 4-amino-3-hidroxinitrobenceno,
- 30 - el 5-amino-2-hidroxinitrobenceno,
- el 2-amino-3-hidroxinitrobenceno,
- el 2-amino-5-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-5-N,N-bis(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2,5-N,N'-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- 35 - el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-N,N-bis(β-hidroxi-etil)-aminonitrobenceno,
- el 2-amino-5-N-(metil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(metil)amino-5-N,N-bis(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(metil)amino-5-(N-metil-N-(β-hidroxi-etil)amino-nitrobenceno,
- el 2,5-N,N'-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- 40 - el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-hidroxinitrobenceno,
- el 3-metoxi-4-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(metil)amino-4-β-hidroxi-etiloxinitrobenceno,
- el 2-amino-3-metilnitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-aminonitrobenceno,
- 45 - el 2-amino-4-cloro-5-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-metil-5-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-metil-5-N-(metil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-metoxinitrobenceno,
- el 2-amino-5-β-hidroxi-etiloxinitrobenceno,
- 50 - el 2-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 3-amino-4-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 3-β-hidroxi-etiloxi-4-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(metil)amino-4-β,γ-dihidroxi-propiloxinitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-β-hidroxi-etiloxinitrobenceno,
- 55 - el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-β,γ-dihidroxi-propiloxinitrobenceno,
- el 2-hidroxi-4-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(metil)amino-4-metil-5-aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-isopropil-5-N-(metil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(metil)amino-5-(N-metil-N-β,γ-dihidroxi-propil)-aminonitrobenceno,
- 60 - el 3-N-(β-hidroxi-etil)amino-4-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-metil-5-N-(β,γ-dihidroxi-propil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-metil-5-hidroxinitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-4-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-5-N-(β-amino-etil)aminonitrobenceno,
- 65 - el 2-N-(β-amino-etil)amino-5-metoxinitrobenceno,

- el 2-N-(metil)amino-5-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-4-N,N-(dimetil)aminonitrobenceno,
- el 3-amino-4-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-metil-5-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenceno,
- 5 - el 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-5-N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenceno,
- el 3- $\beta$ -aminoetiloxi-4-aminonitrobenceno,
- el 2-N-(metil)amino-5-(N- $\delta$ -amino-n-butil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-( $\gamma$ -amino-n-propil)amino-5-N,N-(dimetil)aminonitrobenceno,
- el 3-metoxi-4-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenceno,
- 10 - el 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-5-aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-cloro-5-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-4-metoxinitrobenceno,
- el 2-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-5-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenceno,
- 15 - el 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-4- $\beta$ -hidroxietiloxinitrobenceno,
- el 3- $\beta$ -hidroxietiloxi-4-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-5-aminoetiloxinitrobenceno,
- te 3-hidroxi-4-N-( $\beta$ -aminoetil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-5- $\beta$ -hidroxietiloxinitrobenceno,
- 20 - el 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-4-hidroxinitrobenceno,
- la [hidroxi-2N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-3-nitro-6]bencil-oxi]-2-etilamina y
- la [hidroxi-2N-( $\beta$ -hidroxipropil)amino-3-nitro-6]bencil-oxi]-2-etilamina.

Entre los colorantes nitrados bencénicos de la fórmula (IV) anterior, se prefieren muy en particular:

- 25 - el 2-amino-4-metil-5-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenceno,
- el 4-N-( $\beta$ -ureidoetil)aminonitrobenceno,
- el 4-(N-etil-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-1-N-( $\beta$ -hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-metilnitrobenceno,
- el 5-cloro-3-N-(etil)amino-4-hidroxinitrobenceno,
- 30 - el 5-amino-3-cloro-4-hidroxinitrobenceno,
- el 2-N-( $\gamma$ -hidroxipropil)amino-5-N,N-bis-( $\beta$ -hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 5-hidroxi-2-N-( $\gamma$ -hidroxipropil)aminonitrobenceno,
- el 1,3-bis( $\beta$ -hidroxietil)amino-4-cloro-6-nitrobenceno,
- el 3,4-diaminonitrobenceno,
- 35 - el 2-amino-5-hidroxinitrobenceno,
- el 2-amino-3-hidroxinitrobenceno,
- el 2-amino-5-N-( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-5-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)-aminonitrobenceno,
- 40 - el 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-hidroxinitrobenceno,
- el 2-N-( $\beta$ -hidroxietil)amino-5-aminonitrobenceno,
- el 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-4-metoxinitrobenceno y
- el 2-N-( $\beta$ -aminoetil)amino-5- $\beta$ -hidroxietiloxinitrobenceno.

45 El o los colorantes nitrados bencénicos representan preferiblemente de un 0,0005 a un 15% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea lista para su empleo según la invención, y aún más preferiblemente de un 0,005 a un 10% en peso aproximadamente de este peso.

50 La composición tintórea lista para su empleo según la invención puede además contener una o varias bases de oxidación y/o uno o varios copulantes. Estas bases de oxidación pueden ser especialmente elegidas entre las parafenilendiaminas, los pararaaminofenoles, las ortofenilendiaminas y las bases heterocíclicas, tales como, por ejemplo, los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, los derivados pirazólicos y los derivados pirazolopirimidínicos. Los copulantes pueden ser especialmente elegidos entre las metafenilendiaminas, los metaaminofenoles, los metadifenoles, los copulantes heterocíclicos, tales como, por ejemplo, los derivados indólicos, los derivados indolínicos, los derivados de bencimidazol, los derivados de benzomorfolina, los derivados del sesamol, los derivados piridínicos, pirimidínicos y pirazólicos y sus sales de adición con un ácido.

55 Cuando están presentes, la o las bases de oxidación representan preferiblemente del 0,0005 al 12% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea según la invención, y aún más preferiblemente del 0,005 al 8% en peso aproximadamente de este peso.

60 Cuando están presentes, el o los copulantes representan preferiblemente de un 0,0001 a un 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea lista para su empleo, y aún más preferiblemente del 0,005 al 5% en peso aproximadamente de este peso.

65 En general, las sales de adición con un ácido utilizables en el marco de las composiciones tintóreas de la invención (bases de oxidación y copulantes) son especialmente seleccionadas entre los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los tartratos, los lactatos y los

acetatos.

Cuando se utilizan una o varias bases de oxidación y/o uno o varios copulantes, entonces la composición tintórea lista para su empleo puede contener además al menos un agente oxidante seleccionado, por ejemplo, entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales tales como los perboratos y persulfatos y las enzimas tales como las peroxidasas y las oxidorreductasas de dos electrones.

Entre las oxidorreductasas de 2 electrones que pueden ser utilizadas como agente oxidante en la composición tintórea lista para su empleo según la invención, se pueden citar más particularmente las piranosa oxidasas, las glucosa oxidasas, las glicerol oxidasas, las lactato oxidasas, las piruvato oxidasas y las uricasas.

Según la invención, la utilización de las uricasas de origen animal, microbiológico o biotecnológico es particularmente preferido.

A modo de ejemplo, se pueden citar especialmente la uricasa extraída de jabalí y la uricasa de *Arthrobacter globiformis*, así como la uricasa de *Aspergillus flavus*.

La o las oxidorreductasas de 2 electrones pueden ser utilizadas en forma cristalina pura o en forma diluida en un diluyente inerte para dicha oxidorreductasa de 2 electrones.

Cuando se utilizan, la o las oxidorreductasas de 2 electrones representan preferiblemente de un 0,01 a un 20% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea lista para su empleo y aún más preferiblemente de un 0,1 a un 5% en peso aproximadamente de este peso.

Cuando se utiliza una enzima de tipo oxidorreductasa de 2 electrones según la invención, la composición tintórea lista para su empleo puede además contener uno o varios donadores para dicha enzima.

Según la invención, se entiende por donador los diferentes sustratos que participan en el funcionamiento de dicha o de dichas oxidorreductasas de 2 electrones.

La naturaleza del donador (o sustrato) utilizado varía en función de la naturaleza de la oxidorreductasa de 2 electrones que se utiliza. Por ejemplo, a modo de donador para las piranosa oxidasas, se pueden citar la D-glucosa, la L-sorbosa y la D-xilosa; a modo de donador para las glucosa oxidasas, se puede citar la D-glucosa; a modo de donador para las glicerol oxidasas, se pueden citar el glicerol y la dihidroxiacetona; a modo de donador para las lactato oxidasas, se pueden citar el ácido láctico y sus sales; a modo de donador para las piruvato oxidasas, se pueden citar el ácido pirúvico y sus sales, y finalmente, a modo de donador para las uricasas, se pueden citar el ácido úrico y sus sales.

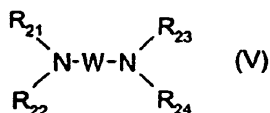
Cuando se utilizan, el o los donadores (o sustratos) representan preferiblemente de un 0,01 a un 20% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea lista para su empleo según la invención y aún más preferiblemente de un 0,1 a un 5% aproximadamente de este peso.

El medio apropiado para la tinción (o soporte) de la composición tintórea lista para su empleo según la invención está generalmente constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un solvente orgánico para solubilizar los compuestos que no serían suficientemente solubles en agua. A modo de solvente orgánico, se pueden citar, por ejemplo, los alcanoles C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como el etanol y el isopropanol, así como los alcoholes aromáticos, como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, los productos análogos y sus mezclas.

El pH de la composición lista para su empleo según la invención está generalmente comprendido entre 5 y 11 aproximadamente y preferiblemente entre 6,5 y 10 aproximadamente. Puede ser ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en tinción de las fibras queratínicas.

Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a modo de ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos, como el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico, el ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos, como el ácido acético, el ácido tartárico, el ácido cítrico y el ácido láctico, y los ácidos sulfónicos.

Entre los agentes alcalinizantes se pueden citar, a modo de ejemplo, el amoníaco, los carbonatos alcalinos, las alcanolaminas, tales como las mono-, di- y trietanolaminas, el 2-metil-2-amino-1-propanol, así como sus derivados, los hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de la fórmula (V) siguiente:



donde W es un resto de propileno eventualmente substituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub> y R<sub>24</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composición tintórea lista para su empleo según la invención puede también incluir diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para la tinción del cabello, tales como, por ejemplo, agentes antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, perfumes, tampones, agentes dispersantes, agentes filmógenos, agentes conservantes y agentes opacificantes.

Bien entendido, el experto en la técnica velará por seleccionar este o estos compuestos eventuales complementarios de tal forma que las propiedades ventajosas ligadas intrínsecamente a la composición tintórea lista para su empleo según la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las asociaciones contempladas.

5 La composición tintórea lista para su empleo según la invención puede presentarse bajo formas diversas, tales como en forma de líquidos, de cremas, de geles, eventualmente presurizados, o en cualquier otra forma apropiada para realizar una tinción de las fibras queratínicas, y especialmente del cabello humano.

10 Cuando la composición tintórea lista para su empleo según la invención contiene al menos una base de oxidación y/o al menos un copulante y al menos un agente oxidante, debe entonces estar exenta de oxígeno gaseoso, para evitar toda oxidación prematura del o de los colorantes de oxidación.

15 La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de tinción de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, que utiliza la composición tintórea lista para su empleo tal como se ha definido anteriormente.

Según este procedimiento, se aplica sobre las fibras al menos una composición tintórea lista para su empleo tal como se ha definido anteriormente durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada, después de lo cual se aclara, se lava eventualmente con champú, se aclara de nuevo y se seca.

20 El tiempo necesario para el desarrollo de la coloración sobre las fibras queratínicas está generalmente comprendido entre 3 y 60 minutos y aún con mayor precisión entre 5 y 40 minutos.

25 Según una forma de realización particular de la invención, y cuando la composición tintórea según la invención contiene al menos una base de oxidación y/o al menos un copulante, el procedimiento lleva una etapa preliminar consistente en guardar por separado, por una parte, una composición (A) que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante directo catiónico, tal como se ha definido anteriormente, al menos un colorante directo nitrado bencénico y al menos una base de oxidación y/o al menos un copulante y, por otra parte, una composición (B) que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un agente oxidante, y en proceder después a su mezcla en el momento de su empleo antes de aplicar esta mezcla sobre las fibras queratínicas.

30 Otro objeto de la invención es un dispositivo de varios compartimentos o "kit" de tinción o cualquier otro sistema de acondicionamiento de varios compartimentos, donde un primer compartimento contiene la composición (A) tal como se ha definido anteriormente y un segundo compartimento guarda la composición (B) tal como se ha definido anteriormente. Estos dispositivos pueden estar equipados con un medio que permita administrar sobre las fibras la mezcla deseada, tales como los dispositivos descritos en la patente FR-2.586.913 a nombre de la solicitante.

35 Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar la invención sin por ello limitar su alcance.

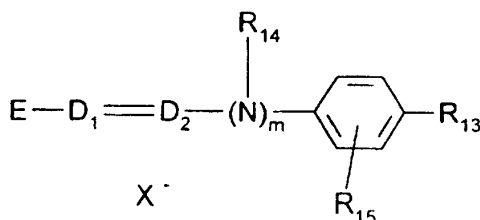


**REIVINDICACIONES**

1. Composición lista para su empleo para la tinción de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, caracterizada por contener, en un medio apropiado para la tinción:

- al menos un colorante directo catiónico seleccionado entre:

b) los compuestos de las fórmulas (III) siguientes:



(III)

donde:

R<sub>13</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un átomo de halógeno tal como bromo, cloro, yodo o flúor o un radical amino;

R<sub>14</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o forma con un átomo de carbono del anillo bencénico un heterociclo eventualmente oxigenado y/o sustituido por uno o varios grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>15</sub> representa un átomo de hidrógeno o de halógeno, tal como bromo, cloro, yodo o flúor;

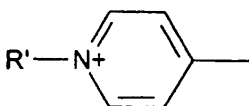
D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de nitrógeno o el grupo -CH;

m = 1;

entendiéndose que, cuando R<sub>13</sub> represente un grupo amino no sustituido, entonces D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> representen simultáneamente un grupo -CH y m = 0;

X<sup>-</sup> representa un anión preferiblemente seleccionado entre cloruro, metilsulfato y acetato;

E representa un grupo seleccionado entre las estructuras siguientes:

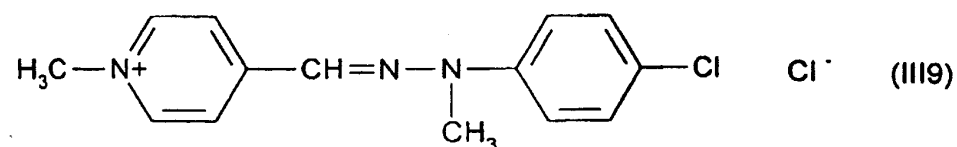
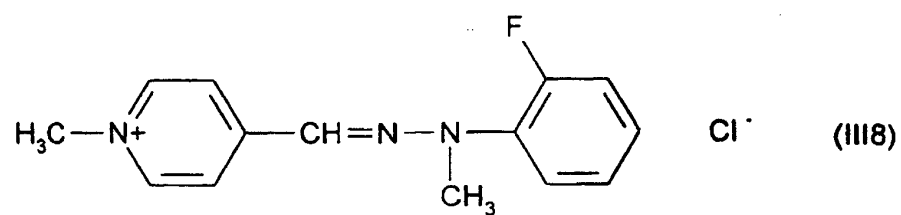
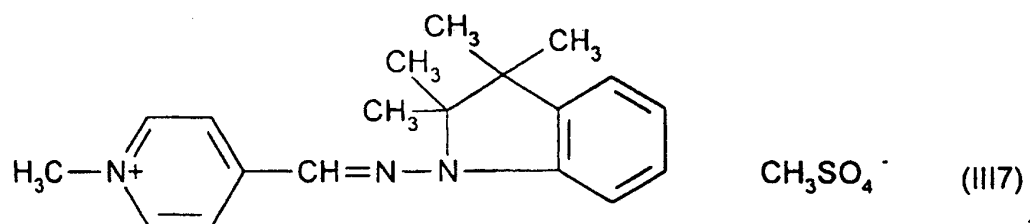
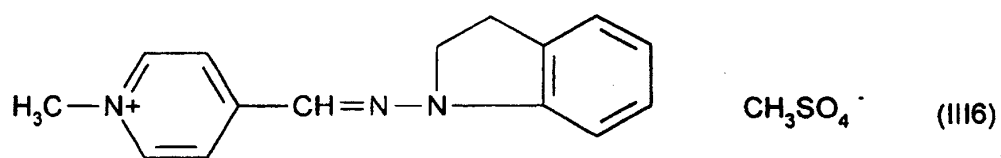
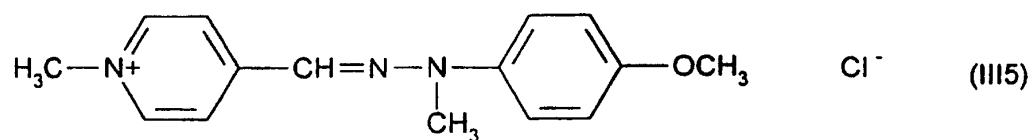
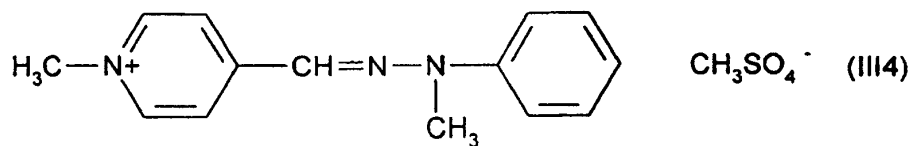


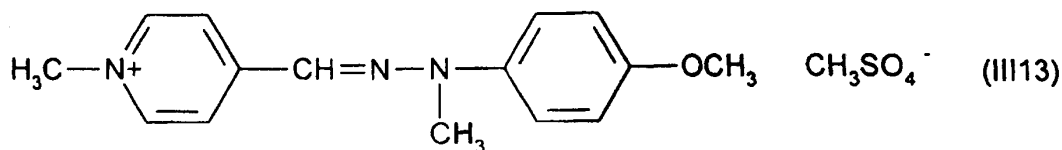
E1

donde R' representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

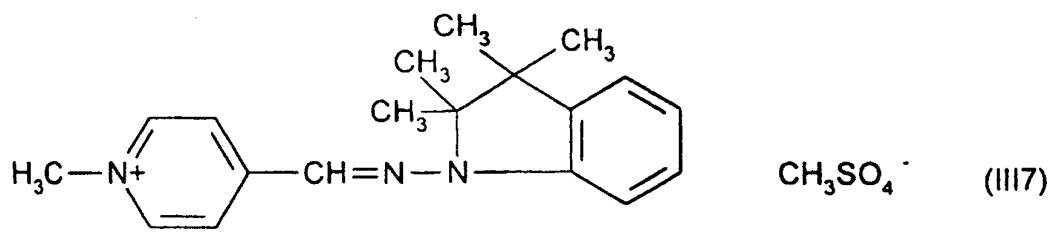
- y al menos un colorante directo nitrado bencénico.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por seleccionar los colorantes directos catiónicos de fórmula (III) entre los compuestos que responden a las estructuras siguientes:





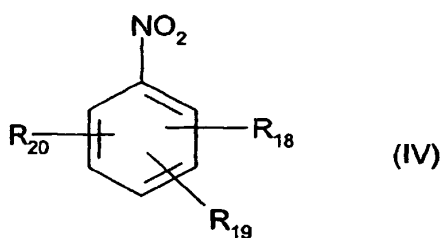
5



3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por representar el o los colorantes directos catiónicos de un 0,001 a un 10% en peso del peso total de la composición tintórea lista para su empleo.

4. Composición según la reivindicación 3, caracterizada por representar el o los colorantes directos catiónicos de un 0,05 a un 5% en peso del peso total de la composición tintórea lista para su empleo.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por seleccionar el o los colorantes directos nitrados bencénicos entre los compuestos de la fórmula (IV) siguiente:



20

donde:

- R<sub>18</sub> representa un radical amino o un radical amino monosustituido o disustituido por un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ureidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo o arilo cuyo anillo de arilo está sustituido por uno o varios radicales hidroxilo, carboxilo, amino o dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino;

- R<sub>19</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical amino, hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroalcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o aminoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o un radical amino monosustituido o disustituido por un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ureidoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, arilo o arilo cuyo anillo de arilo está sustituido por uno o varios radicales hidroxilo, carboxilo, amino o dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino;

- R<sub>20</sub> representa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo nitro.

6. Composición según la reivindicación 5, caracterizada por seleccionar los colorantes nitrados bencénicos de fórmula (IV) entre:

- el 2-amino-4-metil-5-N-(β-hidroxietil)aminonitrobenzene-no,

- el 4-N-(β-ureidoetil)aminonitrobenceno,
- el 4-(N-etil-N-β-hidroxi-etil)amino-1-N-(β-hidroxi-etil)-aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-metilnitrobenceno,
- el 5-cloro-3-N-(etil)amino 4-hidroxinitrobenceno,
- 5 - el 5-amino-3-cloro-4-hidroxinitrobenceno,
- el 2-N-(γ-hidroxi-propil)amino-5-N,N-bis-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 5-hidroxi-2-N-(γ-hidroxi-propil)aminonitrobenceno,
- el 1,3-bis-(β-hidroxi-etil)amino-4-cloro-6-nitrobenceno,
- 2,4-diaminonitrobenceno,
- 10 - el 3,4-diaminonitrobenceno,
- el 2,5-diaminonitrobenceno,
- el 3-amino-4-hidroxinitrobenceno,
- el 4-amino-3-hidroxinitrobenceno,
- el 5-amino-2-hidroxinitrobenceno,
- 15 - el 2-amino-5-hidroxinitrobenceno,
- el 4-amino-3-hidroxinitrobenceno,
- el 5-amino-2-hidroxinitrobenceno,
- el 2-amino-3-hidroxinitrobenceno,
- el 2-amino-5-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- 20 - el 2-amino-5-N,N-bis(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2,5-N,N'-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-N,N-bis(β-hidroxi-etil)-aminonitrobenceno,
- el 2-amino-5-N-(metil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(metil)amino-5-N,N-bis(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- 25 - el 2-N-(metil)amino-5-(N-metil-N-(β-hidroxi-etil)amino-nitrobenceno,
- el 2,5-N,N'-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-hidroxinitrobenceno,
- el 3-metoxi-4-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(metil)amino-4-β-hidroxi-etiloxinitrobenceno,
- 30 - el 2-amino-3-metilnitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-cloro-5-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-metil-5-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-metil-5-N-(metil)aminonitrobenceno,
- 35 - el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-metoxinitrobenceno,
- el 2-amino-5-β-hidroxi-etiloxinitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 3-amino-4-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 3-β-hidroxi-etiloxi-4-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- 40 - el 2-N-(metil)amino-4-β,γ-dihidroxi-propiloxinitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-β-hidroxi-etiloxinitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-5-β,γ-dihidroxi-propiloxinitrobenceno,
- el 2-hidroxi-4-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(metil)amino-4-metil-5-aminonitrobenceno,
- 45 - el 2-amino-4-isopropil-5-N-(metil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(metil)amino-5-(N-metil-N-β,γ-dihidroxi-propil)-aminonitrobenceno,
- el 3-N-(β-hidroxi-etil)amino-4-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-metil-5-N-(β,γ-dihidroxi-propil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-metil-5-hidroxinitrobenceno,
- 50 - el 2-N-(β-hidroxi-etil)amino-4-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-5-N-(β-amino-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-amino-etil)amino-5-metoxinitrobenceno,
- el 2-N-(metil)amino-5-N-(β-amino-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-amino-etil)amino-4-N,N-(dimetil)aminonitrobenceno,
- 55 - el 3-amino-4-N-(β-amino-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-metil-5-N-(β-amino-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-amino-etil)amino-5-N,N-bis-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 3-β-amino-etiloxi-4-aminonitrobenceno,
- el 2-N-(metil)amino-5-(N-δ-amino-n-butil)aminonitrobenceno,
- 60 - el 2-N-(γ-amino-n-propil)amino-5-N,N-(dimetil)aminonitrobenceno,
- el 3-metoxi-4-N-(β-amino-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-amino-etil)amino-5-aminonitrobenceno,
- el 2-amino-4-cloro-5-N-(β-amino-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-amino-etil)amino-4-metoxinitrobenceno,

- el 2-N-(β-aminoetil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-aminoetil)amino-5-N-(β-aminoetil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-aminoetil)amino-4-β-hidroxietiloxinitroben-ceno,
- 5 - el 3-β-hidroxietiloxi-4-N-(β-aminoetil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-5-aminoetiloxinitrobenceno,
- te 3-hidroxi-4-N-(β-aminoetil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-aminoetil)amino-5-β-hidroxietiloxinitrobence-no,
- el 2-N-(β-aminoetil)amino-4-hidroxinitrobenceno,
- 10 - la [hidroxi-2N-(β-hidroxietil)amino-3-nitro-6]bencil-oxi]-2-etilamina y
- la [hidroxi-2N-(β-hidroxipropil)amino-3-nitro-6]bencil-oxi]-2-etilamina.

7. Composición según la reivindicación 6, caracterizada por seleccionar los colorantes nitrados bencénicos de fórmula (IV) entre:

- 15 - el 2-amino-4-metil-5-N-(β-hidroxietil)aminonitrobence-no,
- el 4-N-(β-ureidoetil)aminonitrobenceno,
- el 4-(N-etil-N-(β-hidroxietil)amino-1-N-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxietil)amino-5-metilnitrobenceno,
- el 5-cloro-3-N-(etil)amino-4-hidroxinitrobenceno,
- 20 - el 5-amino-3-cloro-4-hidroxinitrobenceno,
- el 2-N-(γ-hidroxipropil)amino-5-N,N-bis-(β-hidroxi-etil)aminonitrobenceno,
- el 5-hidroxi-2-N-(γ-hidroxipropil)aminonitrobenceno,
- el 1,3-bis(β-hidroxietil)amino-4-cloro-6-nitrobenceno,
- el 3,4-diaminonitrobenceno,
- 25 - el 2-amino-5-hidroxinitrobenceno,
- el 2-amino-3-hidroxinitrobenceno,
- el 2-amino-5-N-(β-hidroxietil)aminonitrobenceno,
- el 2-amino-5-N,N-bis(β-hidroxietil)aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxietil)amino-5-N,N-bis(β-hidroxietil)-aminonitrobenceno,
- 30 - el 2-N-(β-hidroxietil)amino-5-hidroxinitrobenceno,
- el 2-N-(β-hidroxietil)amino-5-aminonitrobenceno,
- el 2-N-(β-aminoetil)amino-4-metoxinitrobenceno y
- el 2-N-(β-aminoetil)amino-5-β-hidroxietiloxinitrobence-no.

35 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por el hecho de que el o los colorantes nitrados bencénicos representan de un 0,0005 a un 15% en peso de la composición tintórea lista para su empleo.

40 9 Composición según la reivindicación 8, caracterizada por representar el o los colorantes nitrados bencénicos de un 0,005 a un 10% en peso de la composición tintórea lista para su empleo.

45 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por contener una o varias bases de oxidación seleccionadas entre las parafenilendiaminas, los pararaaminofenoles, los ortofenilendiaminas y las bases heterocíclicas y/o uno o varios copulantes seleccionados entre las metafenilendiaminas, los metaaminofenoles, los metadifenoles, los copulantes heterocíclicos, tales como, por ejemplo, los derivados indólicos, los derivados indolínicos, los derivados de bencimidazol, los derivados de benzomorfolina, los derivados del sesamol, los derivados piridínicos, pirimidínicos y pirazólicos y sus sales de adición con un ácido.

50 11. Composición según la reivindicación 10, caracterizada por representar la o las bases de oxidación del 0,0005 al 12% en peso del peso total de la composición tintórea lista para su empleo y representar el o los copulantes de un 0,0001 a un 10% en peso del peso total de la composición tintórea lista para su empleo.

55 12. Composición según la reivindicación 11, caracterizada por representar la o las bases de oxidación del 0,005 al 8% en peso del peso total de la composición tintórea lista para su empleo y representar el o los copulantes de un 0,005 a un 5% en peso del peso total de la composición tintórea lista para su empleo.

60 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizada por seleccionar las sales de adición con un ácido entre los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los tartratos, los lactatos y los acetatos.

65 14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizada por contener al menos un agente oxidante.

- 5 15. Composición según la reivindicación 14, caracterizada por seleccionar el agente oxidante entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales tales como los perboratos y persulfatos y las enzimas.
- 10 16. Composición según la reivindicación 15, caracterizada por seleccionar las enzimas entre las per- oxidasas y las oxidorreductasas de dos electrones.
- 15 17. Composición según la reivindicación 16, caracterizada por seleccionar las oxidorreductasas de dos electrones entre las piranosa oxidasas, las glucosa oxidasas, las glicerol oxidasas, las lactato oxidasas, las piruvato oxidasas y las uricasas.
- 20 18. Composición según la reivindicación 16 ó 17, caracterizada por seleccionar las oxidorreductasas de 2 electrones entre las uricasas de origen animal, microbiológico o biotecnológico.
- 25 19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizada por representar la o las oxidorreductasas de 2 electrones de un 0,01 a un 20% en peso del peso total de la composición tintórea lista para su empleo.
- 30 20. Composición según la reivindicación 19. Caracterizada por representar la o las oxidorreductasas de 2 electrones de un 0,1 a un 5% en peso del peso total de la composición tintórea lista para su empleo.
- 35 21. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizada por contener un donador (o sustrato) para dicha oxidorreductasa de 2 electrones, seleccionado entre el ácido úrico y sus sales.
- 40 22. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por el hecho de que el medio apropiado para la tinción está constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un solvente orgánico.
- 45 23. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por presentar un pH comprendido entre 5 y 11.
- 50 24. Procedimiento de tinción de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, caracterizado por aplicar sobre dichas fibras al menos una composición tintórea lista para su empleo tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada.
- 55 25. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado por incluir una etapa preliminar consistente en guardar por separado, por una parte, una composición (A) que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un colorante directo catiónico, tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, al menos un colorante directo nitrado bencénico y al menos una base de oxidación y/o al menos un copulante y, por otra parte, una composición (B) que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un agente oxidante, y en proceder después a su mezcla en el momento de su empleo antes de aplicar esta mezcla sobre las fibras queratínicas.
- 60 26. Dispositivo de varios compartimentos o "kit" de tinción, caracterizado por llevar un primer compartimento que contiene la composición (A) tal como se ha definido en la reivindicación 25 y un segundo compartimento que contiene la composición (B) tal como se ha definido en la reivindicación 25.