



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 316 465**

51 Int. Cl.:

A61Q 5/10 (2006.01)

A61K 8/46 (2006.01)

A61K 8/365 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01965327 .8**

96 Fecha de presentación : **14.08.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1313435**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2003**

54

Título: **Composición de decoloración de las fibras de queratina teñidas.**

30

Prioridad: **21.08.2000 FR 00 10756**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

73

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

72

Inventor/es: **Legrand, Frédéric y**
Millequant, Jean-Marie

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 316 465 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de decoloración de las fibras de queratina teñidas.

5 La invención se refiere a una composición de decoloración de las fibras de queratina teñidas con colorantes de oxidación y/o colorantes directos, en particular de las fibras de queratina humanas tales como el cabello, que comprende en un medio apropiado para la decoloración a pH ácido, una asociación a base de al menos un ácido sulfínico y de al menos un ácido alfa-oxocarboxílico y/o sus sales respectivas cosméticamente aceptables. La invención también se refiere a los dispositivos con varios compartimentos para el tinte y la decoloración de dichas fibras y al procedimiento de decoloración que emplea esta composición.

10 Se conoce el tinte de las fibras de queratina y en particular el cabello humano con composiciones tintóreas que contienen colorantes de oxidación y/o colorantes directos.

15 El tinte realizado con colorantes de oxidación o "coloración de oxidación" es una coloración permanente; ésta comprende como colorantes de oxidación, precursores de coloración de oxidación y acopladores.

20 Los precursores de coloración de oxidación, denominados habitualmente "bases de oxidación", son compuestos inicialmente incoloros o débilmente coloreados que desarrollan su poder tintóreo en el cabello en presencia de agentes oxidantes añadidos en el momento del empleo, conduciendo a la formación de compuestos coloreados y colorantes. La formación de estos compuestos coloreados y colorantes resulta de una condensación oxidativa de las "bases de oxidación" en ellas mismas o de una condensación oxidativa de las "bases de oxidación" en compuestos modificadores de coloración denominados habitualmente "acopladores" y generalmente presentes en las composiciones tintóreas utilizadas en tinte de oxidación.

25 Las bases de oxidación son en particular orto- o para-fenilendiaminas, orto- o para-aminofenoles y bases heterocíclicas.

30 Los acopladores se seleccionan particularmente entre metadiaminas aromáticas, metaaminofenoles, metadifenoles y algunos compuestos heterocíclicos.

La variedad de las moléculas, empleadas a nivel de las bases de oxidación y de los acopladores, permite la obtención de una rica gama de colores.

35 Para variar los matices obtenidos con dichos colorantes de oxidación, o enriquecerlos con reflejos, se les añaden colorantes directos.

40 El tinte realizado con colorantes directos da una coloración semi-permanente o temporal; los colorantes directos aportan a la coloración natural del cabello, una modificación de color más o menos marcada que puede ser resistente a varios lavados con champú.

Estos colorantes directos pueden emplearse sin agente oxidante.

45 Los colorantes directos utilizados convencionalmente se seleccionan particularmente entre colorantes directos nitrados bencénicos, colorantes directos azoicos, colorantes directos quinónicos y en particular antraquinónicos, colorantes directos azínicos, colorantes directos triarilmetánicos, colorantes directos indoamínicos y colorantes directos naturales.

50 Más recientemente en las solicitudes de patente WO-95/15144, WO-95/01772 y EP-1025834, se recomendaba utilizar nuevos colorantes directos catiónicos que se distinguen de los colorantes directos convencionales por los matices muy cromáticos que otorgan a las fibras de queratina.

Dichos colorantes directos catiónicos pueden utilizarse en medio oxidante.

55 En presencia de oxidante, el objetivo es obtener una coloración de aclarado. La coloración de aclarado se emplea aplicando sobre el cabello la mezcla extemporánea del colorante directo catiónico y de un oxidante y permite particularmente obtener, mediante el aclarado de la melanina del cabello, un efecto ventajoso tal como un color uniforme en el caso del cabello gris o hacer resurgir el color en el caso de cabellos pigmentados de forma natural.

60 Sin embargo por diversas razones, tales como el deseo de modular parcial o totalmente el matiz otorgado de este modo a la melena mediante un tinte de oxidación, un tinte directo o un tinte de aclarado, o el deseo de eliminar esta coloración, puede llegarse a querer destruir parcial o totalmente los pigmentos formados de este modo en o sobre el cabello.

65 Esta decoloración se realizaba hasta ahora mediante procedimientos que empleaban sistemas oxidantes o reductores.

ES 2 316 465 T3

En los sistemas oxidantes, los agentes oxidantes utilizados convencionalmente, son el peróxido de hidrógeno o compuestos que pueden producir peróxido de hidrógeno mediante hidrólisis, tales como peróxido de urea o persales como perboratos, percarbonatos y persulfatos, prefiriéndose particularmente el peróxido de hidrógeno y los persulfatos.

Entre los sistemas reductores, se conocen, de la patente alemana N° 1 151 242, el uso del ácido hidroximetanosulfónico a un pH comprendido entre 7 y 9, para decolorar cabello teñido.

Un procedimiento para decolorar las fibras de queratina teñidas también se describe en la patente US-3892845 y consiste en aplicar sobre las fibras una composición acuosa que comprende la combinación de dos tipos de reductores, un reductor del colorante y un reductor de los enlaces covalentes disulfuro de la queratina; el reductor del colorante es un hidroximetanosulfonato o un hidrosulfito de zinc, potasio, sodio o de calcio, y el reductor de la queratina es particularmente el ácido tioglicólico, un bisulfato o un bisulfito de potasio o de sodio, bisulfuro de potasio, tiourea o algunos compuestos fosforados.

Pero también se conoce la decoloración de las fibras de queratina humanas tales como el cabello y en particular el cabello teñido artificialmente con colorantes de oxidación, con ayuda de agentes reductores a pH ácido.

La tecnología de decoloración por reducción a pH ácido tiene la ventaja de sensibilizar en menor medida la fibra capilar y de no aclarar la base natural del cabello.

De este modo, productos comerciales utilizan hidroximetanosulfonato de sodio como reductor del cabello teñido a pH ácido.

Y en la solicitud de patente EP-0943316, se ha recomendado recientemente utilizar una asociación a pH ácido que comprende ácido ascórbico y ácido alfa-oxocarboxílico para decolorar el cabello humano teñido previamente con un tinte de oxidación y un producto comercial de decoloración del cabello comprende ácido ascórbico y ácido alfa-cetoglutarico.

Sin embargo, la solicitante ha constatado que todas estas técnicas de la técnica anterior no generan una decoloración de las fibras de queratina teñidas con colorantes de oxidación y/o colorantes directos convencionales, con unos resultados suficientemente buenos.

En efecto, la decoloración es poco eficaz, incluso ineficaz, frente a ciertos matices, tales como los matices fundamentales y los matices con reflejos dorados y cenicientos.

Además, este tipo de decoloración no permite decapar suficientemente las fibras de queratina teñidas con colorantes directos catiónicos muy cromáticos tales como particularmente los divulgados recientemente en las solicitudes de patente WO-95/15144, WO-95/01772 y EP-1025834.

La solicitante acaba de descubrir de forma inesperada y totalmente sorprendente, que se ha hecho posible mejorar de forma muy significativa la decoloración de las fibras de queratina teñidas previamente con colorantes de oxidación y/o colorantes directos convencionales y permitir eliminar una gama mucho más amplia de colores.

Aún más particularmente, actualmente se ha hecho posible decolorar parcial o totalmente fibras de queratina teñidas con colorantes directos catiónicos tales como los descritos anteriormente.

Estos descubrimientos son, por lo tanto, la base de la presente invención.

Por lo tanto, la invención se refiere en primer lugar a una composición de decoloración de las fibras de queratina teñidas con colorantes de oxidación y/o colorantes directos, en particular de las fibras de queratina humanas tales como el cabello, que comprende al menos un reductor de colorante en un medio acuoso apropiado para la decoloración a pH ácido, y caracterizada porque dicho reductor es un sistema que asocia (i) al menos un ácido sulfónico o una de sus sales cosméticamente aceptables con (ii) al menos un ácido alfa-oxocarboxílico o una de sus sales cosméticamente aceptables.

Dicha decoloración puede ser parcial o total.

La solicitante ha podido constatar en particular de forma muy sorprendente que dicho sistema es sinérgico en decoloración.

Las composiciones para la decoloración del cabello con ayuda de agentes reductores se presentan principalmente en forma de composiciones listas para el empleo constituidas por productos anhidros (polvos) o por cremas o por geles que contienen el o los agentes reductores que se mezclan en el momento del empleo con una composición acuosa que contiene un agente de pH. Las composiciones de decoloración también se presentan en forma de composiciones listas para el empleo acuosas que contienen el o los agentes reductores al pH apropiado.

La composición de acuerdo con la invención es una composición lista para el empleo.

ES 2 316 465 T3

Y por “composición lista para el empleo”, se entiende, en la invención, la composición que se aplicará tal cual sobre las fibras de queratina, es decir que puede almacenarse tal cual antes de la utilización o resultar de la mezcla extemporánea de dos o más composiciones.

De acuerdo con la presente invención, entre los ácidos sulfínicos, se prefiere utilizar el ácido hidroximetanosulfínico.

Las sales cosméticamente aceptables de los ácidos sulfínicos de acuerdo con la invención pueden seleccionarse entre sulfinatos alcalinos (Na, K), alcalinotérreos (Ca) o de zinc. De acuerdo con la invención, se prefiere más particularmente el hidroximetanosulfinato de sodio.

El o los ácidos sulfínicos o sus sales pueden estar presentes en la composición en proporciones comprendidas entre el 0,01 y el 20% y preferiblemente entre el 0,1 y el 10% en peso del peso total de la composición.

De acuerdo con la presente invención, los ácidos alfa-oxocarboxílicos pueden seleccionarse entre ácido oxálico, ácido glioxálico, ácido pirúvico y preferiblemente ácido alfa-cetoglutarico.

Las sales cosméticamente aceptables de estos ácidos son particularmente por ejemplo alcalinas o alcalinotérreas.

El o los ácidos alfa-oxocarboxílicos o sus sales pueden estar presentes en la composición en proporciones comprendidas entre el 0,01 y el 15% y preferiblemente entre el 0,1 y el 10% en peso del peso total de la composición.

Preferiblemente, se procurará que la relación ponderal entre el o los ácidos sulfínicos o sus sales y el o los ácidos alfa-oxocarboxílicos o sus sales este comprendida entre 10/1 y 1/10.

La invención también se refiere a “kits” de envasado o dispositivos con varios compartimentos para (i) el tinte y después (ii) la decoloración de las fibras de queratina teñidas con colorantes de oxidación y/o colorantes directos, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello, caracterizados porque comprenden un primer compartimento que comprende una composición para el tinte oxidante o el tinte no oxidante de dichas fibras, y en un segundo compartimento una composición para la decoloración reductora de dichas fibras coloreadas que comprende el sistema decolorante descrito anteriormente a pH ácido.

La invención también se refiere a un procedimiento de decoloración de las fibras de queratina teñidas con colorantes de oxidación y/o colorantes directos, y en particular de las fibras de queratina humanas tales como el cabello, que emplea una composición de decoloración tal como se ha descrito anteriormente.

En el primer compartimento del kit, el tinte oxidante puede ser un tinte de oxidación convencional, un tinte directo o un tinte de aclarado.

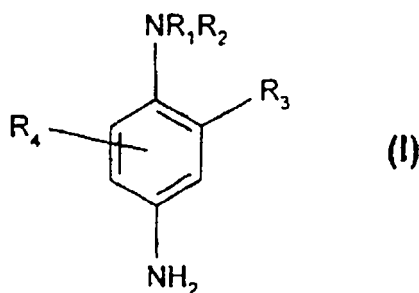
En el caso de un tinte de oxidación convencional, las fibras se tiñen previamente con al menos un colorante de oxidación y preferiblemente con al menos una base de oxidación en presencia de un oxidante.

De este modo, en el primer compartimento del kit donde se recomienda utilizar un tinte oxidante tal como el tinte de oxidación convencional, se encontrará al menos una base de oxidación preferiblemente seleccionada entre parafenilendiamina y sus derivados sustituidos en una de las funciones amina y/o en el núcleo bencénico, para-aminofenol y sus derivados sustituidos en la función amina y/o en el núcleo bencénico, bases dobles, orto-aminofenoles, ortofenilendiaminas y las bases heterocíclicas.

Entre las bases heterocíclicas utilizables como base de oxidación de acuerdo con la invención, pueden mencionarse más particularmente los derivados piridínicos, derivados pirimidínicos y derivados pirazólicos. Todos estos compuestos pueden utilizarse en forma libre o en forma de sus sales de adición con un ácido.

Pueden mencionarse particularmente:

- (I) las parafenilendiaminas de fórmula (I) siguiente y sus sales de adición con un ácido:



en la que:

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

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

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

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

R_1 y R_2 también pueden formar con el átomo de nitrógeno que les contiene un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 eslabones opcionalmente sustituido por uno o más grupos alquilo, hidroxilo o ureido.

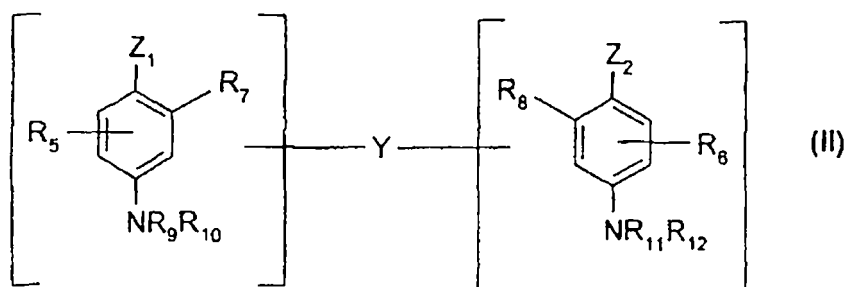
Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (I) anterior, pueden mencionarse particularmente los radicales amino, monoalquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, trialquil(C_1-C_4)amino, monohidroxialquil(C_1-C_4)amino, imidazolinio y amonio.

Entre las parafenilendiaminas de fórmula (I) anterior, pueden mencionarse más particularmente parafenilendiamina, paratoluilendiamina, 2-cloro-parafenilendiamina, 2,3-dimetil-parafenilendiamina, 2,6-dimetil-parafenilendiamina, 2,6-dietil-parafenilendiamina, 2,5-dimetil-parafenilendiamina, N,N-dimetil-parafenilendiamina, N,N-dietil-parafenilendiamina, N,N-dipropil-parafenilendiamina, 4-amino-N,N-dietil-3-metil-anilina, N,N-bis-(β -hidroxietil)-parafenilendiamina, 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)amino-2-metil-anilina, 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)-amino 2-cloro-anilina, 2- β -hidroxietil-parafenilendiamina, 2-fluoro-parafenilendiamina, 2-isopropil-parafenilendiamina, N-(β -hidroxipropil)-parafenilendiamina, 2-hidroximetil-parafenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-parafenilendiamina, N,N-(etil, β -hidroxietil)-parafenilendiamina, N-(β , γ -dihidroxipropil)-parafenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-parafenilendiamina, N-fenil-parafenilendiamina, 2- β -hidroxietiloxi-parafenilendiamina, 2- β -acetilaminoetiloxi-parafenilendiamina, N-(β -metoxietil)-parafenilendiamina, 2-metil-1-N- β -hidroxietil-parafenilendiamina y sus sales de adición con un ácido.

Entre las parafenilendiaminas de fórmula (I) anterior, se prefiere más particularmente parafenilendiamina, paratoluilendiamina, 2-isopropil-parafenilendiamina, 2- β -hidroxietil-parafenilendiamina, 2- β -hidroxietiloxi-parafenilendiamina, 2,6-dimetil-parafenilendiamina, 2,6-dietil-parafenilendiamina, 2,3-dimetil-parafenilendiamina, N,N-bis(β -hidroxietil)-parafenilendiamina, 2-cloro-parafenilendiamina y sus sales de adición con un ácido.

- (II) De acuerdo con la invención, se entiende por bases dobles, los compuestos que comprenden al menos dos núcleos aromáticos en los que se encuentran grupos amino y/o hidroxilo.

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



en la que:

- Z_1 y Z_2 , iguales o diferentes, representan un radical hidroxilo o $-NH_2$ que puede sustituirse por un radical alquilo de C_1-C_4 o por un brazo de unión Y;

- el brazo de unión Y representa una cadena alquilenos que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada que puede estar interrumpida por o terminada en uno o más grupos nitrogenados y/o por uno o más heteroátomos tales como átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno y opcionalmente sustituida por uno o más radicales hidroxilo o alcoxi de C_1-C_6 ;

ES 2 316 465 T3

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

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

entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) solamente comprenden un único brazo de unión Y por molécula.

10 Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (II) anterior, Pueden mencionarse particularmente radicales amino, monoalquil(C₁-C₄)amino, dialquil(C₁-C₄)amino, trialquil(C₁-C₄)amino, monohidroalquil(C₁-C₄)amino, imidazolinio y amonio.

15 Entre las bases dobles de fórmula (II) anterior, pueden mencionarse más particularmente N,N'-bis-(β-hidroxi-etil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diamino propanol, N,N'-bis-(β-hidroxi-etil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) etilendiamina, N,N'-bis-(4-aminofenil) tetrametilendiamina, N,N'-bis-(β-hidroxi-etil) 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, y sus sales de adición con un ácido.

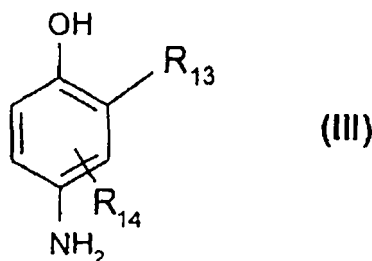
20 Entre estas bases dobles de fórmula (II), se prefieren particularmente N,N'-bis-(β-hidroxi-etil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diamino propanol, 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano o una de sus sales de adición con un ácido.

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

25

30

35



en la que:

40 R₁₃ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como flúor, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroalquilo de C₁-C₄, alcoxi(C₁-C₄)alquilo(C₁-C₄) o aminoalquilo de C₁-C₄, o hidroalquil(C₁-C₄)aminoalquilo de C₁-C₄.

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

50 Entre los para-aminofenoles de fórmula (III) anterior, pueden mencionarse más particularmente para-aminofenol, 4-amino-3-metil-fenol, 4-amino-3-fluoro-fenol, 4-amino-3-hidroximetil-fenol, 4-amino-2-metil-fenol, 4-amino-2-hidroximetil-fenol, 4-amino-2-metoximetil-fenol, 4-amino-2-aminometil-fenol, 4-amino-2-(β-hidroxi-etil-aminometil)-fenol y sus sales de adición con un ácido.

55 - (IV) los orto-aminofenoles utilizables como bases de oxidación en el marco de la presente invención, se seleccionan particularmente entre 2-amino-fenol, 2-amino-1-hidroxi-5-metil-benceno, 2-amino-1-hidroxi-6-metil-benceno, 5-acetamido-2-amino-fenol y sus sales de adición con un ácido.

- (V) entre las bases heterocíclicas utilizables como bases de oxidación en las composiciones tintóreas de acuerdo con la invención, pueden mencionarse más particularmente los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, los derivados pirazólicos y sus sales de adición con un ácido.

60 Entre los derivados piridínicos, pueden mencionarse más particularmente los compuestos descritos por ejemplo 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-metoxipiridina, 3,4-diamino-piridina y sus sales de adición con un ácido.

65 Entre los derivados pirimidínicos, pueden mencionarse más particularmente los compuestos descritos por ejemplo en las patentes alemana DE 2 359 399 o japonesas JP 88-169 571 y JP 91-10659 o solicitud de patente WO 96/15765, como 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina, 2,5,6-triaminopirimidina, y los derivados pirazol-pirimidínicos tales como

ES 2 316 465 T3

los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2 750 048 y entre los cuales pueden mencionarse 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-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ol; 3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; 2-(3-amino pirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol; 2-(7-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol; 2-[(7-amino-pirazol[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol; 5,6-dimetil-pirazol-[1,5-a]pirimidin-3,7-diamina; 2,6-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 2,5, N7,N7-tetrametil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilamino pirazol-[1,5-a]-pirimidina; y sus sales de adición y sus formas tautómeras, cuando existe un equilibrio tautomérico y sus sales de adición con un ácido.

Entre los derivados pirazólicos, pueden mencionarse más particularmente los compuestos descritos en las patentes DE 3 843 892, DE 4 133 957 y solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE 195 43 988 como 4,5-diamino-1-metil-pirazol, 3,4-diamino-pirazol, 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)-pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetil-pirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenil pirazol, 4,5-diamino 1-metil-3-fenil-pirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazino-pirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metil pirazol, 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)-3-metil pirazol, 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metil-pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)-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, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropil-pirazol, 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetil-pirazol, 3,4,5-triamino-pirazol, 1-metil-3,4,5-triamino-pirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilamino-pirazol, 3,5-diamino-4-(β -hidroxietil)amino-1-metil-pirazol y sus sales de adición con un ácido.

Generalmente, las bases de oxidación representan preferiblemente del 0,0005 al 12% en peso aproximadamente del peso total de la composición y aún más preferiblemente del 0,005 al 8% en peso aproximadamente de este peso.

Aún más preferiblemente, las fibras de queratina se tiñen con al menos una base de oxidación y al menos un acoplador en presencia de un oxidante:

Por consiguiente, en el primer compartimento del kit donde se recomienda utilizar un tinte de oxidación convencional, se encontrará al menos una base de oxidación y al menos un acoplador.

Entre estos acopladores, pueden mencionarse particularmente meta-aminofenoles, metafenilendiaminas, metadifenoles, acopladores heterocíclicos tales como por ejemplo derivados indólicos, derivados indolínicos, derivados naftalénicos, sesamol y sus derivados, derivados piridínicos, derivados pirazoltriazoles, pirazolonas y sus sales de adición con un ácido.

Estos acopladores se seleccionan más particularmente entre 2,4-diamino-1-(β -hidroxietiloxi)-benceno, 2-metil-5-amino-fenol, 5-N-(β -hidroxietil)amino-2-metil-fenol, 3-amino-fenol, 1,3-dihidroxi-benceno, 1,3-dihidroxi-2-metil-benceno, 4-cloro-1,3-dihidroxi-benceno, 2-amino 4-(β -hidroxietilamino)-1-metoxi-benceno, 1,3-diamino-benceno, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propano, sesamol, 1-amino-2-metoxi-4,5-metilendioxi benceno, α -naftol, 1-acetoxi-2-metil-naftaleno, 2-metil-1-naftol, 6-hidroxi indol, 4-hidroxi indol, 4-hidroxi N-metil indol, 6-hidroxi indolina, 2,6-dihidroxi 4-metil piridina, 1-H 3-metil pirazol 5-ona, 1-fenil 3-metil pirazol 5-ona, 2-amino 3-hidroxipiridina, 3,6-dimetil-pirazol-[3,2-c]-1,2,4-triazol, 2,6-dimetil-pirazol-[1,5-b]-1,2,4-triazol y sus sales de adición con un ácido.

Generalmente el o los acopladores representan preferiblemente del 0,0001 al 15% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea y aún más preferiblemente del 0,001 al 10% aproximadamente.

De manera general, las sales de adición con un ácido de las bases de oxidación y de los acopladores se seleccionan entre clorhidratos, bromhidratos, sulfatos y tartratos, lactatos y acetatos.

Las coloraciones obtenidas con los tintes de oxidación convencionales pueden matizarse mediante la adición de colorantes directos; por lo tanto, también se podrá introducir al menos un colorante directo en el primer compartimento del kit o en otro compartimento separado.

En el caso de un tinte directo, las fibras se tiñen previamente con al menos un colorante directo.

De este modo, en el primer compartimento del kit donde se recomienda utilizar un tinte directo, se encontrará al menos un colorante directo.

Los colorantes directos utilizables para variar los matices obtenidos por medio de un tinte de oxidación convencional o para teñir las fibras mediante un procedimiento de tinte directo, pueden seleccionarse particularmente entre colorantes directos nitrados bencénicos neutros, ácidos o catiónicos, colorantes directos azoicos neutros ácidos o catiónicos, colorantes directos metínicos neutros ácidos o catiónicos, colorantes directos quinónicos y en particular antraquinónicos neutros, ácidos o catiónicos, colorantes directos azínicos, colorantes directos triarilmetánicos, colorantes directos indoamínicos y colorantes directos naturales.

ES 2 316 465 T3

Entre los colorantes directos bencénicos, pueden mencionarse de manera no limitante los siguientes compuestos:

-1,4-diamino-2-nitrobenceno

-1-amino-2-nitro-4-(β -hidroxietilamino)-benceno

-1-amino-2-nitro-4-bis(β -hidroxietil)-aminobenceno

-1,4-bis(β -hidroxietilamino)-2-nitro-benceno

-1- β -hidroxietilamino-2-nitro-4-bis-(β -hidroxietilamino)-benceno

-1- β -hidroxietilamino-2-nitro-4-amino-benceno

-1- β -hidroxietilamino-2-nitro-4-(etil)(β -hidroxietil)-aminobenceno

-1-amino-3-metil-4- β -hidroxietilamino-6-nitro-benceno

-1-amino-2-nitro-4- β -hidroxietilamino-5-cloro-benceno

-1,2-diamino-4-nitro-benceno

-1-amino-2- β -hidroxietilamino-5-nitro-benceno

-1,2-bis-(β -hidroxietilamino)-4-nitro-benceno

-1-amino-2-[tris-(hidroximetil)-metilamino]-5-nitro-benceno

-1-hidroxi-2-amino-5-nitro-benceno

-1-hidroxi-2-amino-4-nitro-benceno

-1-hidroxi-3-nitro-4-amino-benceno

-1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitro-benceno

-1- β -hidroxietiloxi-2- β -hidroxietilamino-5-nitro-benceno

-1-metoxi-2- β -hidroxietilamino-5-nitro-benceno

-1- β -hidroxietiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno

-1- β,γ -dihidroxipropiloxi-3-metilamino-4-nitro-benceno

-1- β -hidroxietilamino-4- β,γ -dihidroxipropiloxi-2-nitro-benceno

-1- β,γ -dihidroxipropilamino-4-trifluorometil-2-nitro-benceno

-1- β -hidroxietilamino-4-trifluorometil-2-nitro-benceno

-1- β -hidroxietilamino-3-metil-2-nitro-benceno

-1- β -aminoetilamino-5-metoxi-2-nitro-benceno

-1-hidroxi-2-cloro-6-etilamino-4-nitro-benceno

-1-hidroxi-2-cloro-6-amino-4-nitro-benceno

-1-hidroxi-6-[bis-(β -hidroxietil)-amino]-3-nitro-benceno

-1- β -hidroxietilamino-2-nitro-benceno

-1-hidroxi-4- β -hidroxietilamino-3-nitro-benceno.

Entre los colorantes directos azoicos pueden mencionarse los colorantes azoicos catiónicos descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO-95/01772 y EP-714954 cuyo contenido forma parte integrante de la invención.

ES 2 316 465 T3

También pueden mencionarse entre los colorantes directos azoicos, los siguientes colorantes, descritos en el COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3ª edición:

- Disperse Red 17; Acid Yellow 9; Acid Black 1; Basic Red 22; Basic Red 76; Basic Yellow 57; Basic Brown 16; Acid Yellow 36; Acid Orange 7; Acid Red 33; Acid Red 35; Basic Brown 17; Acid Yellow 23; Acid Orange 24; Disperse Black 9.

También pueden mencionarse 1-(4'-aminodifenilazo)-2-metil-4-[bis-(β -hidroxietil)amino]-benceno y ácido 4-hidrox-3-(2-metoxifenilazo)-1-naftaleno sulfónico,

Entre los colorantes directos metínicos, pueden mencionarse más particularmente colorantes metínicos catiónicos tales como Basic Red 14, Basic Yellow 13 y Basic Yellow 29.

Entre los colorantes directos quinónicos pueden mencionarse los siguientes colorantes:

- Disperse Red 15; Solvent Violet 13; Acid Violet 43; Disperse Violet 1; Disperse Violet 4; Disperse Blue 1; Disperse Violet 8; Disperse Blue 3; Disperse Red 11; Acid Blue 62; Disperse Blue 7; Basic Blue 22; Disperse Violet 15; Basic Blue 99, así como los siguientes compuestos:

-1-N-metilmorfoliniopropilamino-4-hidroxi-antraquinona

-1-aminopropilamino-4-metilamino-antraquinona

-1-aminopropilaminoantraquinona

-5- β -hidroxietil-1,4-diamino-antraquinona

-2-aminoetilaminoantraquinona

-1,4-bis-(β,γ -dihidroxipropilamino)-antraquinona.

Entre los colorantes directos azínicos pueden mencionarse los siguientes compuestos tales como Basic Blue 17 y Basic Red 2.

Entre los colorantes directos triarilmetánicos, pueden mencionarse los siguientes compuestos:

- Basic Green 1; Acid blue 9; Basic Violet 3; Basic Violet 14; Basic Blue 7; Acid Violet 49; Basic Blue 26; Acid Blue 7.

Entre los colorantes directos indoamínicos, pueden mencionarse los siguientes compuestos:

-2- β -hidroxietilamino-5-[bis-(4'-hidroxietil)-amino]-anilino-1,4-benzoquinona;

-2- β -hidroxietilamino-5-(2'-metoxi-4'-amino)-anilino-1,4-benzoquinona;

-3-N(2'-cloro-4'-hidroxi)-fenil-acetilamino-6-metoxi-1,4-benzoquinona imina;

-3-N(3'-cloro-4'-metilamino)-fenil-ureido-6-metil-1,4-benzoquinona imina;

-3-[4'-N-(etil,carbamilmetil)-amino]-fenil-ureido-6-metil-1,4-benzo-quinona imina.

Entre los colorantes directos naturales, pueden mencionarse lawsona, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido kermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina, apigenidina. También pueden utilizarse los extractos o decocciones que contienen estos colorantes naturales y particularmente las cataplasmas o extractos a base de alheña.

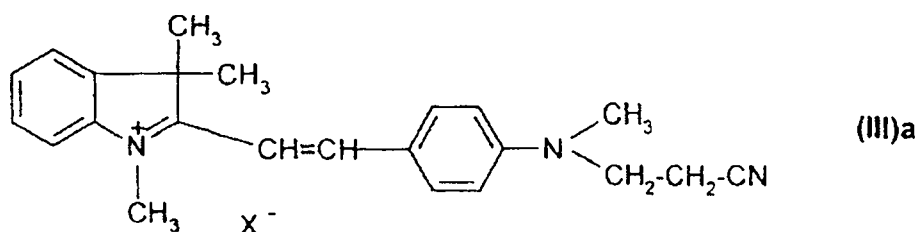
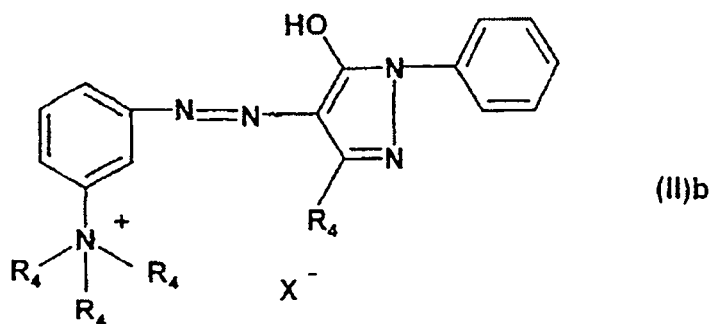
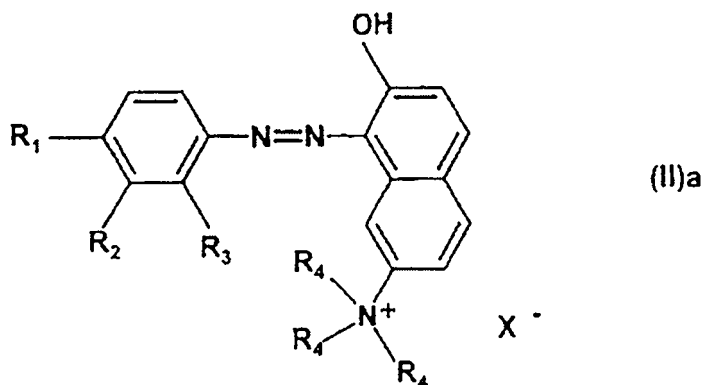
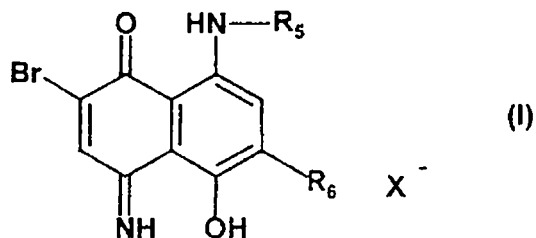
En el caso un tinte de aclarado, las fibras se tiñen previamente con al menos un colorante directo en presencia de un oxidante.

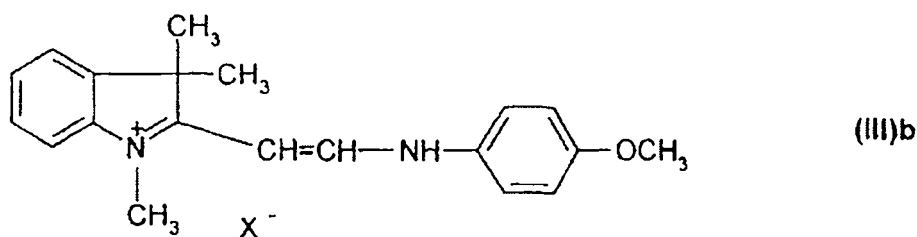
De este modo, en el primer compartimento del kit donde se recomienda utilizar un tinte de aclarado, se encontrará al menos un colorante directo.

Entre los colorantes directos que se prefiere utilizar en tinte de aclarado, pueden mencionarse colorantes metínicos catiónicos descritos anteriormente, y aún más particularmente colorantes catiónicos tales como los descritos en la solicitud de patente europea de la solicitante N°-1025834 que, en medio oxidante, generan matices muy cromáticos.

Dichos colorantes directos catiónicos utilizados preferiblemente en tinte directo de aclarado se seleccionan particularmente entre los de fórmula (I) siguiente, y los de fórmulas (II)a, (II)b, (III)a, (III)b, y (IV) y (VII), siguientes y sus formas mesómeras:

(i) colorantes de fórmulas (I), (II)a, (II)b, (III)a, (III)b:





fórmulas (I), (II)a, (II)b, (III)a, (III)b en las que

15 R_1 representa un átomo de hidrógeno o un radical amino;

R_2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro;

R_3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo nitro o un radical alcoxi de C_1-C_4 ;

20 R_4 representa un radical alquilo de C_1-C_4

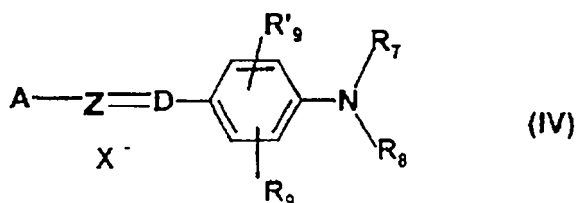
R_5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo paratrilquil C_1-C_4 amoniofenilo;

25 R_6 representa un átomo de bromo o un grupo NHparatrilquil C_1-C_4 amoniofenilo;

X^- representa un anión seleccionado preferiblemente entre cloruro, metil sulfato y acetato;

30 (ii) colorantes de fórmulas (IV), (V), (VI), (VI'), (VII)

a) los compuestos de fórmula (IV) siguiente:



en la que:

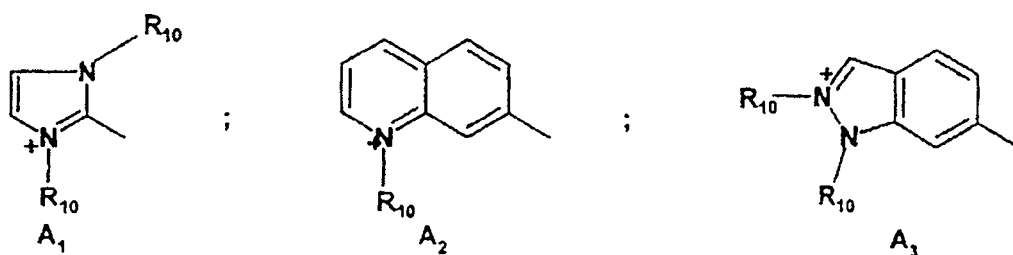
45 Z y D representan, iguales o diferentes, un átomo de nitrógeno o el radical -CH-,

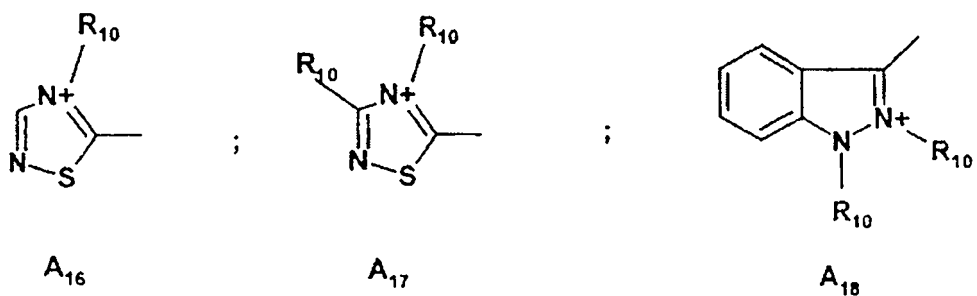
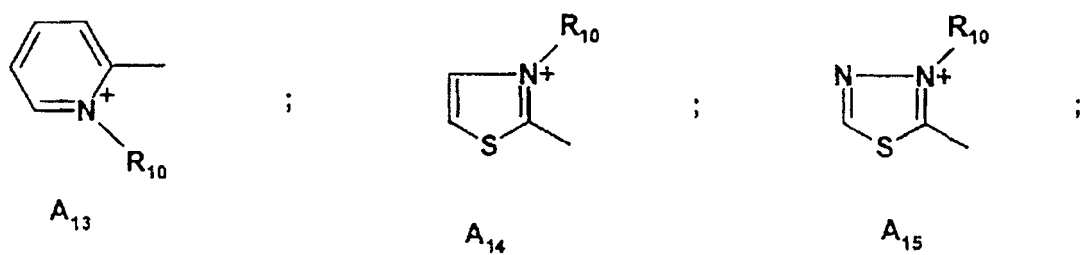
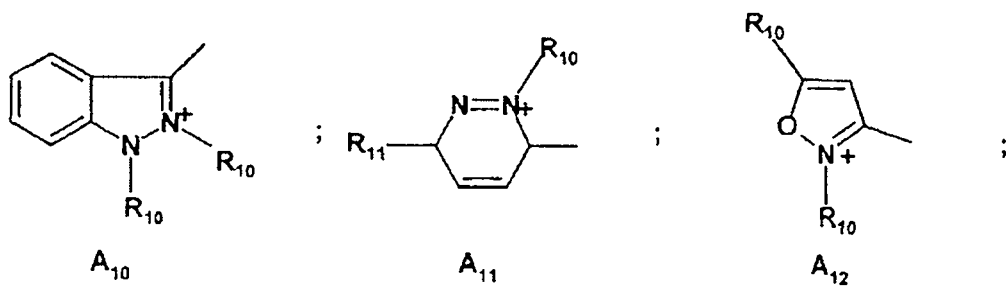
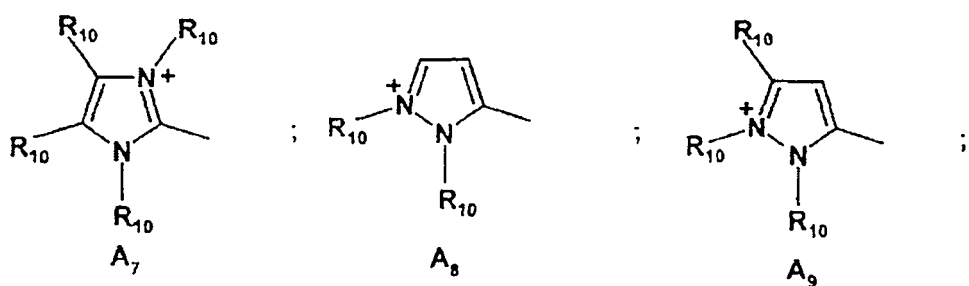
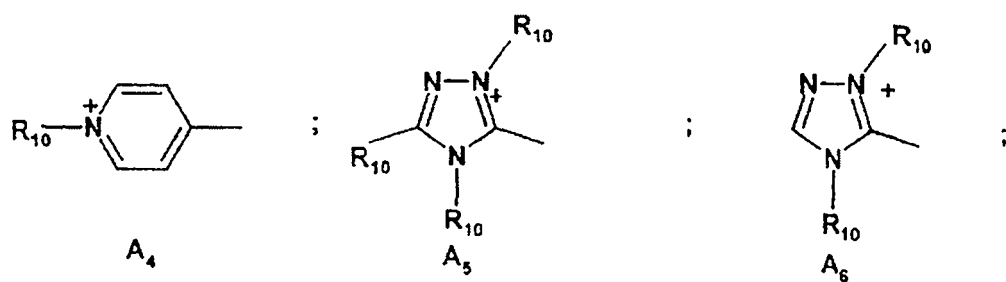
R_7 y R_8 , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C_1-C_4 que puede sustituirse por un radical -CN, -OH o -NH₂ o forman con un átomo de carbono del anillo bencénico, un heterociclo opcionalmente oxigenado o nitrogenado, que puede sustituirse por uno o más radicales alquilo de C_1-C_4 ; un radical 4'-aminofenilo,

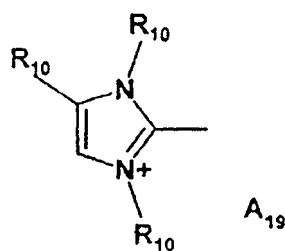
50 R_9 y $R'9$, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno seleccionado entre cloro, bromo, yodo y flúor, un radical ciano, alquilo de C_1-C_4 alcoxi de C_1-C_4 o acetiloxi,

X^- representa un anión seleccionado preferiblemente entre cloruro, metil sulfato y acetato,

55 A representa un grupo seleccionado entre las estructuras A1 a A19 siguientes:

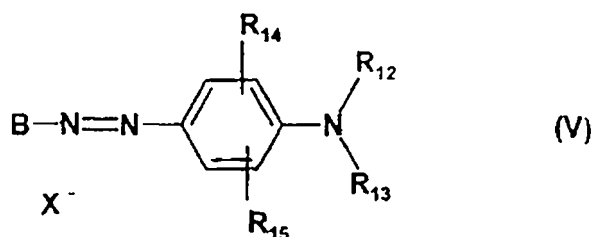






en las que R_{10} , representa un radical alquilo de C_1-C_4 que puede sustituirse por un radical hidroxilo y R_{11} representa un radical alcoxi de C_1-C_4 ;

b) los compuestos de fórmula (V) siguiente:



en la que:

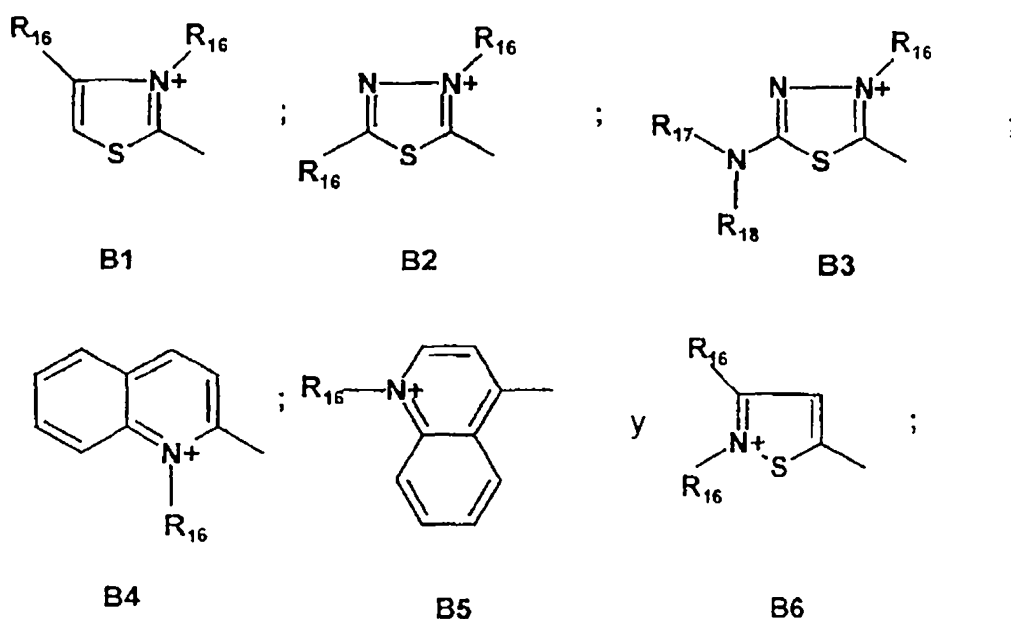
R_{12} representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C_1-C_4 ,

R_{13} representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que puede sustituirse por un radical -CN o por un grupo amino, un radical 4'-aminofenilo o forma con R_{12} un heterociclo opcionalmente oxigenado y/o nitrogenado que puede sustituirse por un radical alquilo de C_1-C_4 ,

R_{14} y R_{15} , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como bromo, cloro, yodo o flúor, un radical alquilo de C_1-C_4 o alcoxi de C_1-C_4 , un radical -CN,

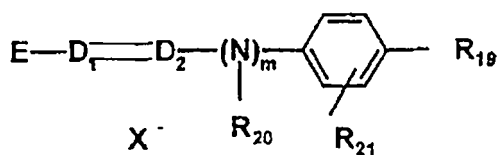
X^- representa un anión seleccionado preferiblemente entre cloruro, metil sulfato y acetato,

B representa un grupo seleccionado entre las estructuras B1 a B6 siguientes:

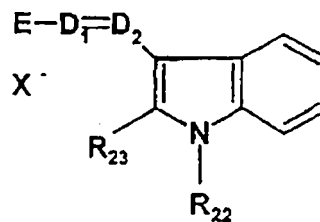


en las que R_{16} representa un radical alquilo de C_1-C_4 , R_{17} y R_{18} , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C_1-C_4 ;

c) los compuestos de fórmulas (VI) y (VI') siguientes:



(VI)



(VI')

en las que:

R_{19} representa un átomo de hidrógeno, un radical alcoxi de C_1-C_4 , un átomo de halógeno tal como bromo, cloro, yodo o flúor o un radical amino,

R_{20} representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 o forma con un átomo de carbono del anillo bencénico un heterociclo opcionalmente oxigenado y/o sustituido por uno o más grupos alquilo de C_1-C_4 ,

R_{21} representa un átomo de hidrógeno o de halógeno tal como bromo; cloro, yodo o flúor,

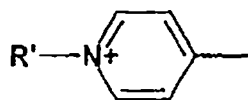
R_{22} y R_{23} , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C_1-C_4 ,

D_1 y D_2 , iguales o diferentes, representan un átomo de nitrógeno o el grupo $-CH$,

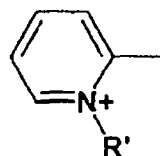
$m = 0$ ó 1 ,

X^- representa un anión seleccionado preferiblemente entre cloruro, metil sulfato y acetato,

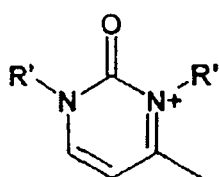
E representa un grupo seleccionado entre las estructuras E1 a E8 siguientes:



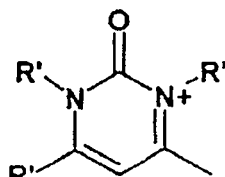
E1



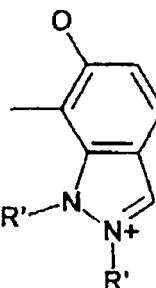
E2



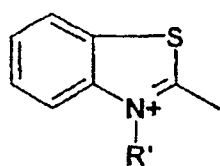
E3



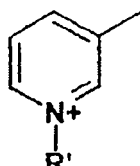
E4



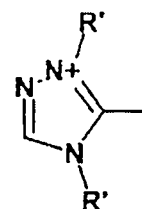
E5



E6



E7

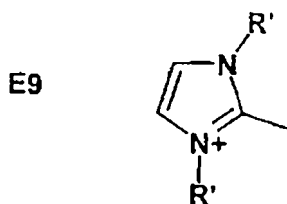


E8

en las que R' representa un radical alquilo de C_1-C_4 ;

ES 2 316 465 T3

cuando $m = 0$ y que D_{13} representa un átomo de nitrógeno, mientras que E también puede designar un grupo de estructura E9 siguiente:



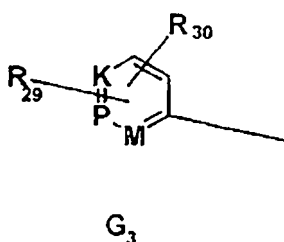
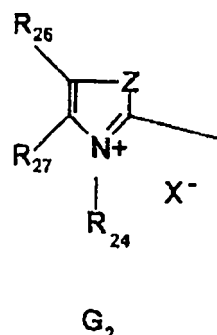
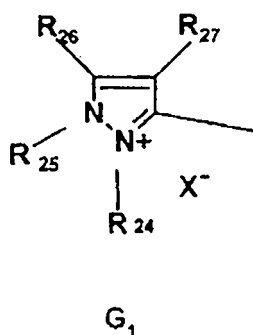
en la que R' representa un radical alquilo de C_1-C_4 .

d) los compuestos de fórmula (VII) siguiente:



en la que:

el símbolo G representa un grupo seleccionado entre las estructuras G1 a G3 siguientes:



estructuras G1 a G3 en las que,

R_{24} designa un radical alquilo de C_1-C_4 , un radical fenilo que puede sustituirse por un radical alquilo de C_1-C_4 o un átomo de halógeno seleccionado entre cloro, bromo, yodo y flúor;

R_{25} designa un radical alquilo de C_1-C_4 o un radical fenilo;

R_{26} y R_{27} , iguales o diferentes, representan un radical alquilo de C_1-C_4 , un radical fenilo, o forman juntos en G1 un anillo bencénico sustituido por uno o más radicales alquilo de C_1-C_4 , alcoxi de C_1-C_4 , o NO_2 , o forman juntos en G2 un anillo bencénico opcionalmente sustituido por uno o más radicales alquilo de C_1-C_4 , alcoxi de C_1-C_4 , o NO_2 ;

R_{26} puede designar además un átomo de hidrógeno;

Z designa un átomo de oxígeno, de azufre o un grupo $-NR_{25}$;

ES 2 316 465 T3

M representa un grupo -CH, -CR (representando R alquilo de C₁-C₄), o -NR₂₈(X⁻)r,

K representa un grupo -CH, -CR (representando R alquilo de C₁-C₄), o -NR₂₈(X⁻)r,

5 P representa un grupo -CH, -CR (representando R alquilo de C₁-C₄), o -NR₂₈(X⁻)r; r designa cero o 1;

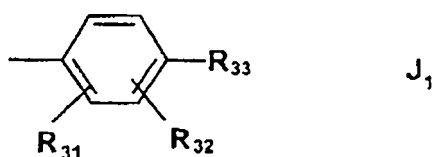
R₂₈ representa un átomo O⁻, un radical alcoxi de C₁-C₄, o un radical alquilo de C₁-C₄;

10 R₂₉ y R₃₀, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno seleccionado entre cloro, bromo, yodo y flúor, un radical alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄, un radical -NO₂;

X⁻ representa un anión seleccionado preferiblemente entre cloruro, yoduro, metil sulfato, etil sulfato, acetato y perclorato;

15 *el símbolo J representa:*

- (a) un grupo de estructura J₁ siguiente:



25 estructura J₁ en la que,

R₃₁ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno seleccionado entre cloro, bromo, yodo y flúor, un radical alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄, un radical -OH, -NO₂, -NHR, -NR₃₅R₃₆, -NHCOalquilo de C₁-C₄, o forma con R₃₂ un anillo con 5 ó 6 eslabones que contiene o no uno o más heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre;

R₃₂ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno seleccionado entre cloro, bromo, yodo y flúor, un radical alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄ o forma con R₃₃ o R₃₄ un anillo con 5 ó 6 eslabones que contiene o no uno o más heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre;

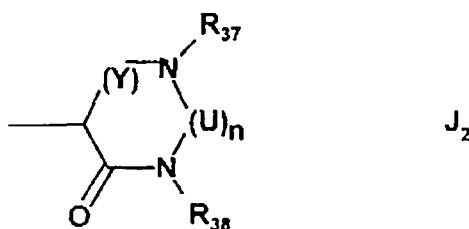
R₃₃ representa un átomo de hidrógeno, un radical -OH, un radical -NHR₃₄, un radical -NR₃₅R₃₆;

40 R₃₄ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, un radical monohidroxialquilo de C₁-C₄, polihidroxialquilo de C₂-C₄, un radical fenilo;

R₃₅ y R₃₆, iguales o diferentes, representan un radical alquilo de C₁-C₄, un radical monohidroxialquilo de C₁-C₄, polihidroxialquilo de C₂-C₄;

45 - (b) un grupo heterocíclico nitrogenado con 5 ó 6 eslabones que puede contener otros heteroátomos y/o grupos carbonílicos y que puede sustituirse por uno o más radicales alquilo de C₁-C₄, amino o fenilo,

y particularmente un grupo de estructura J₂ siguiente:



60 estructura J₂ en la que,

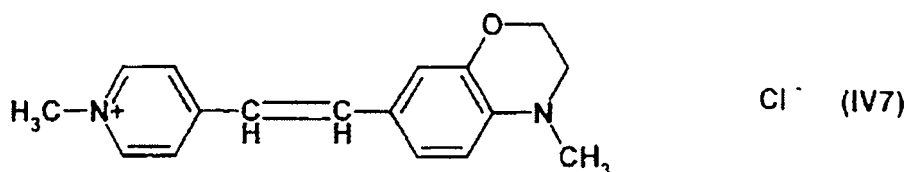
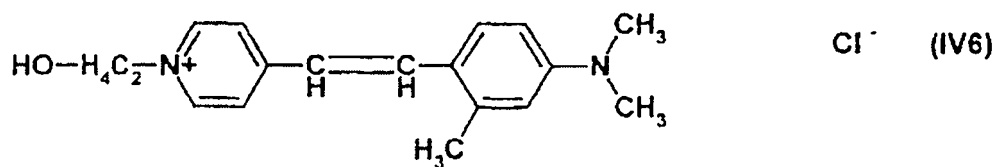
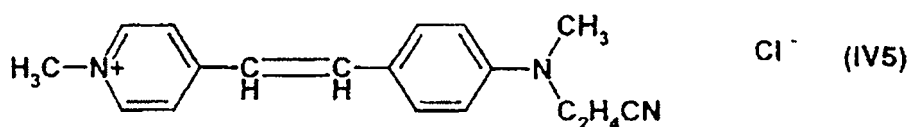
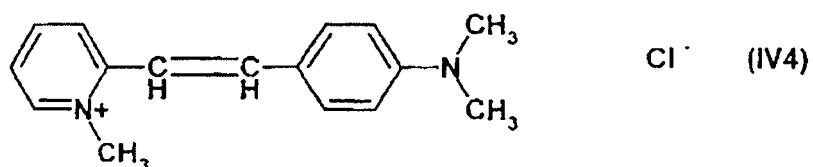
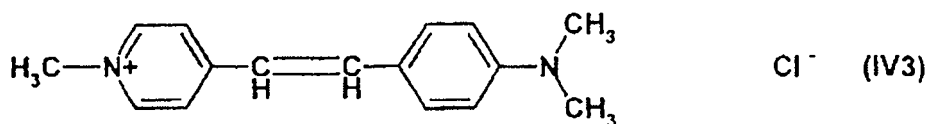
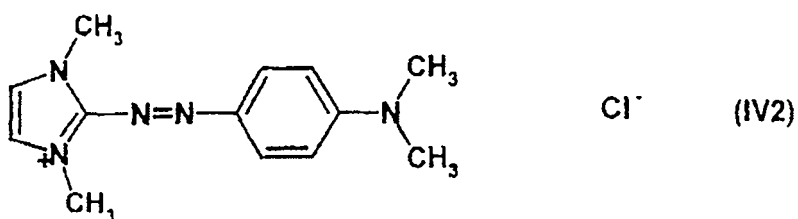
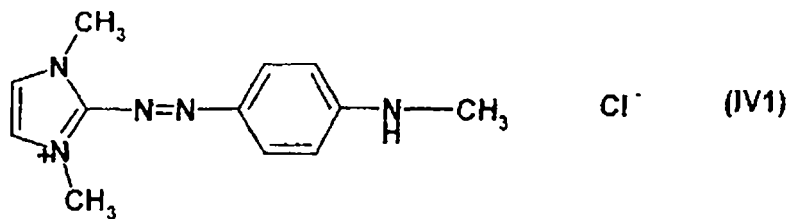
R₃₇ y R₃₈, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁₃-C₁₀, un radical fenilo;

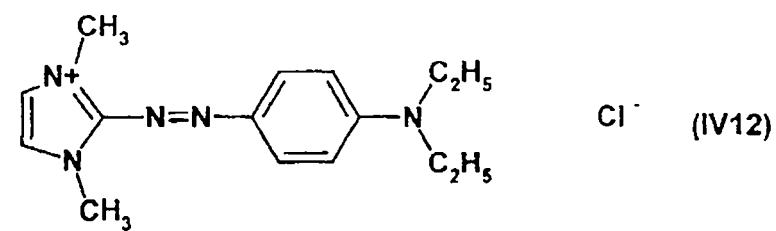
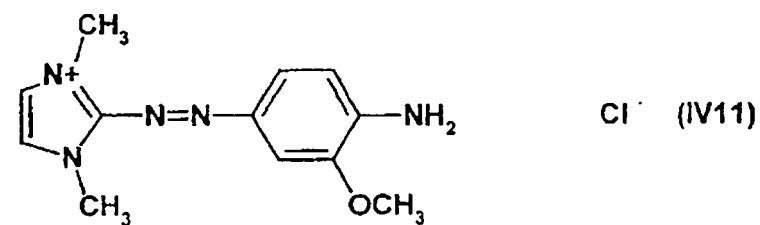
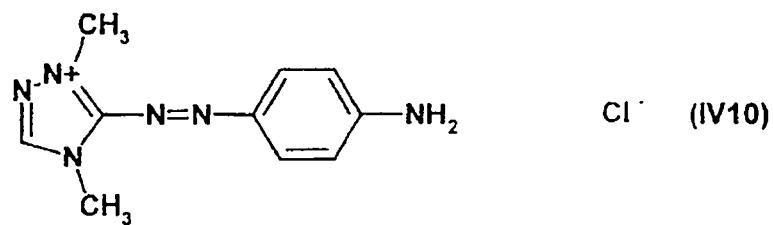
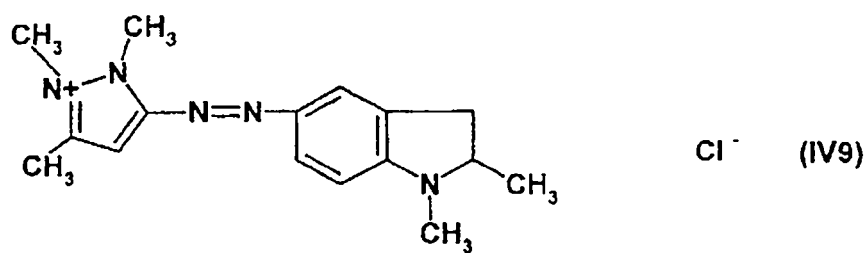
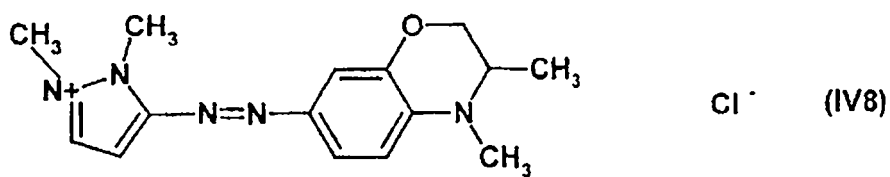
65 Y designa el radical -CC- o el radical ;

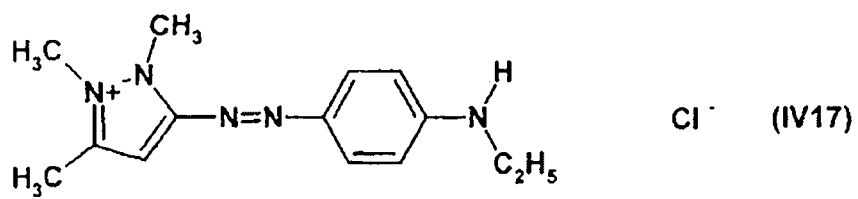
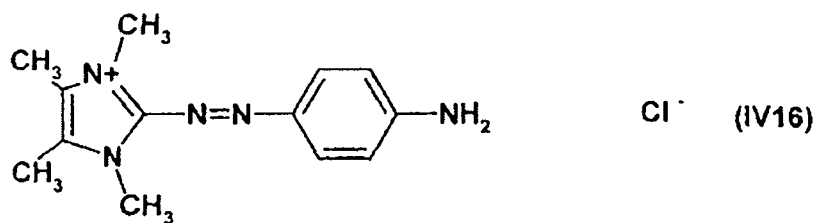
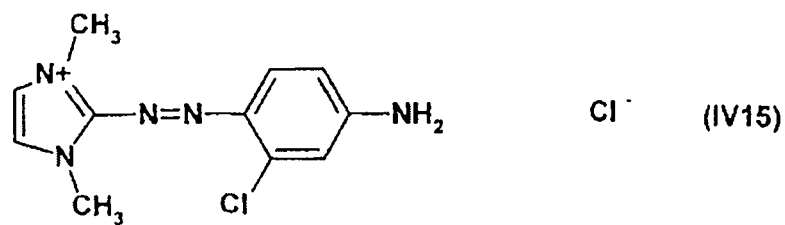
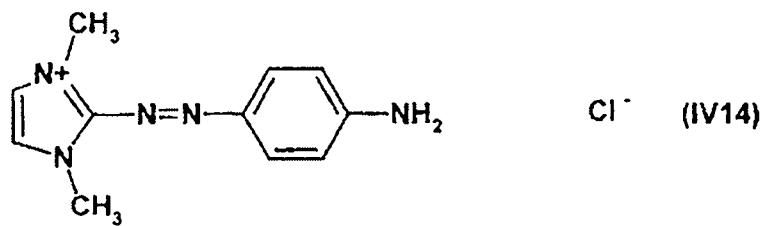
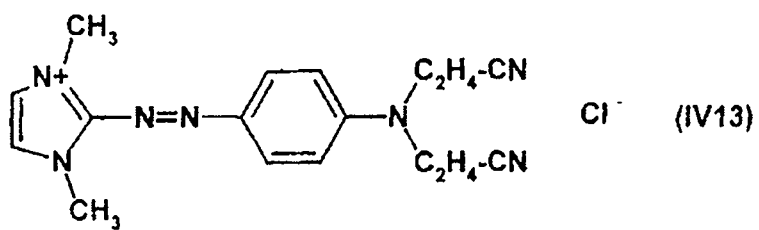
ES 2 316 465 T3

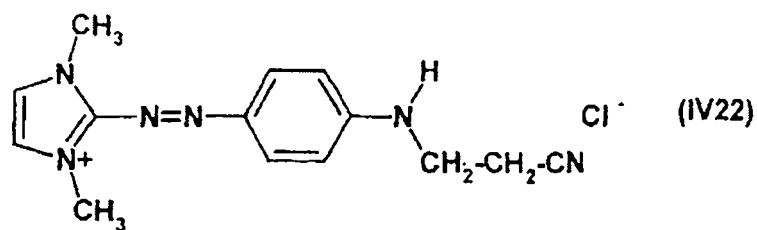
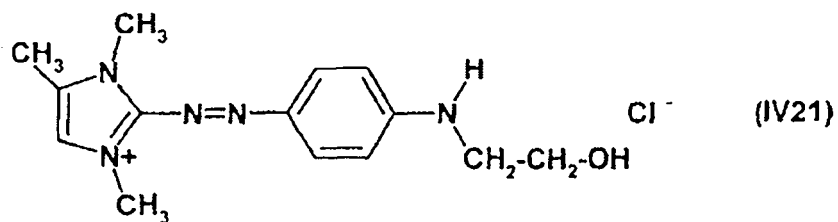
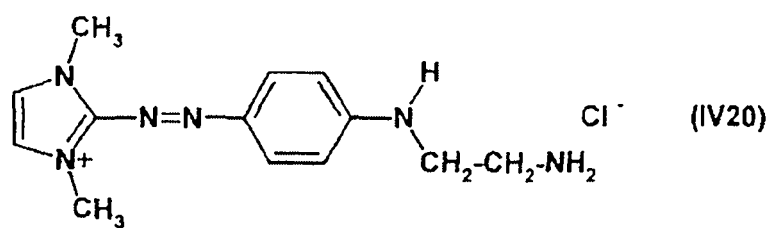
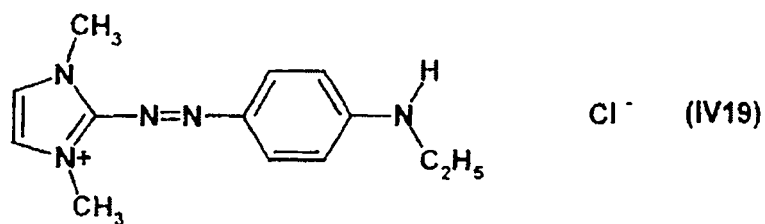
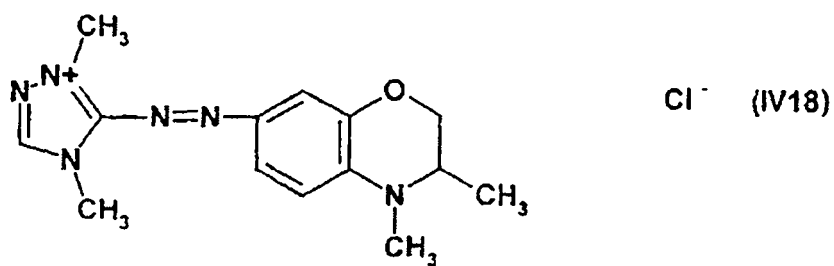
n = 0 ó 1, con, cuando n designa 1, U designa el radical -CO-.

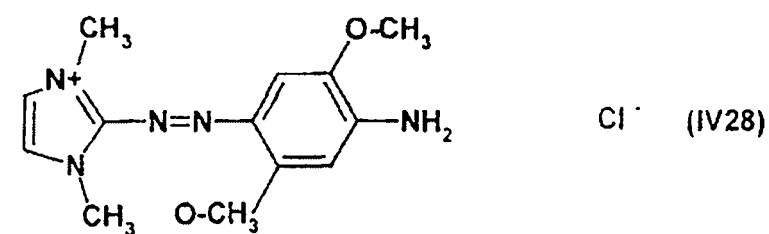
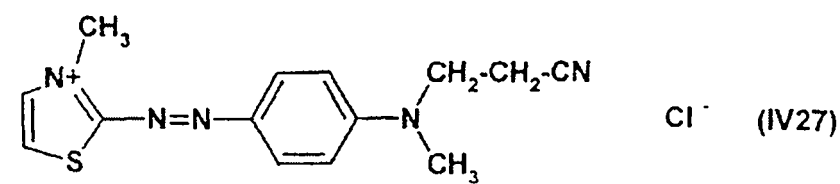
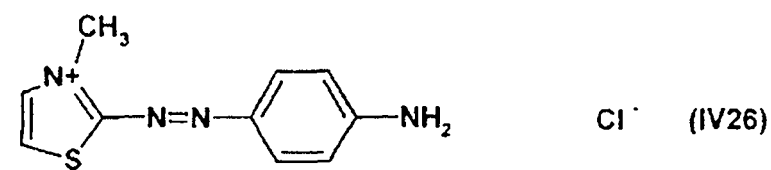
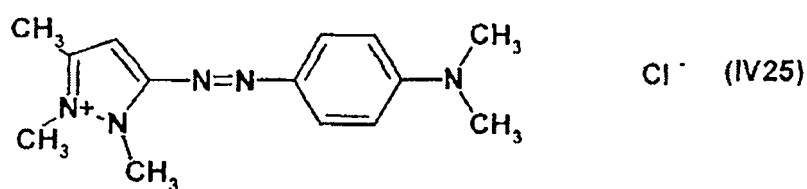
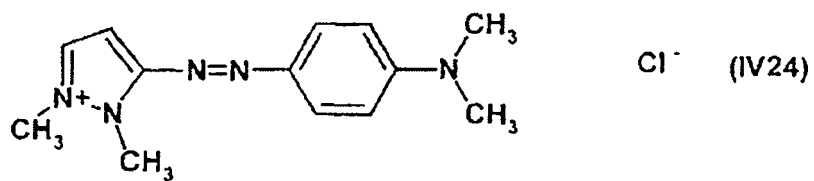
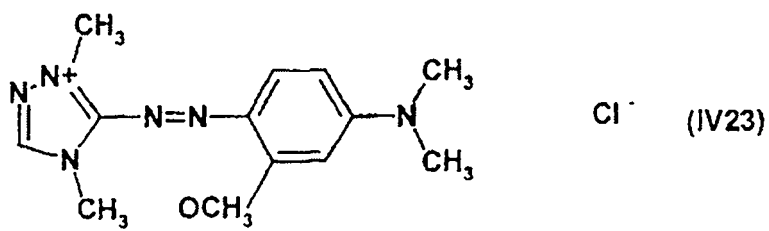
Entre los colorantes directos catiónicos de fórmula (IV), pueden mencionarse más particularmente los compuestos que responden a las estructuras (IV1) a (IV54) siguientes:

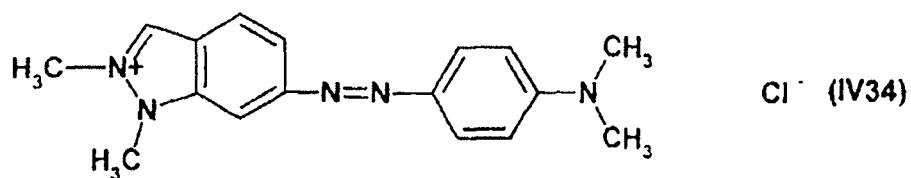
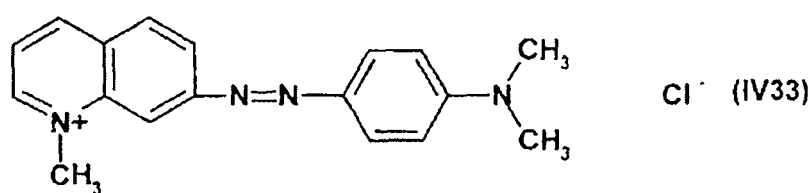
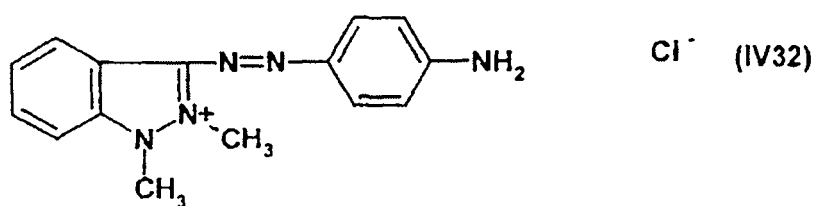
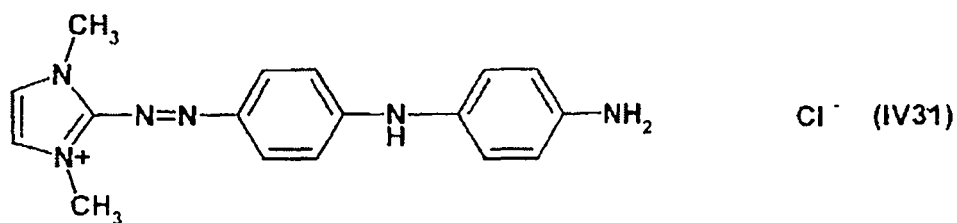
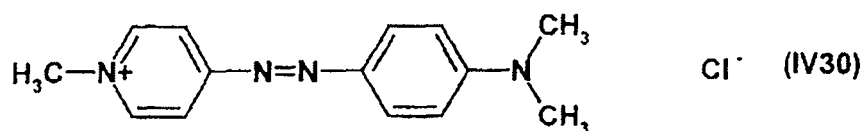
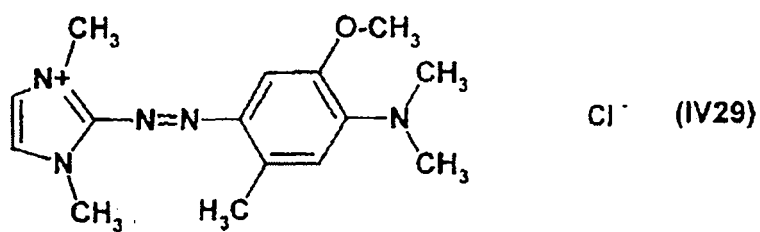


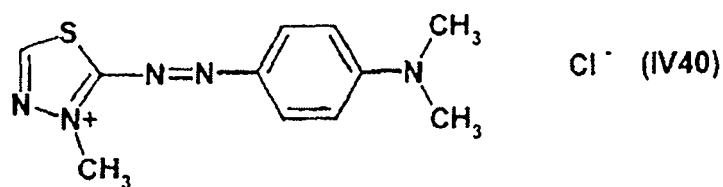
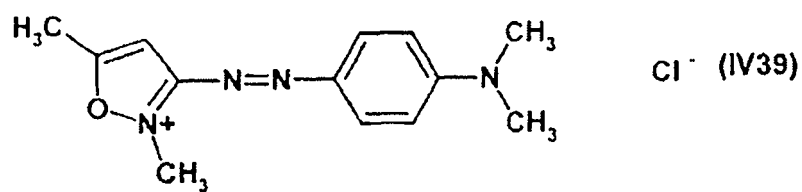
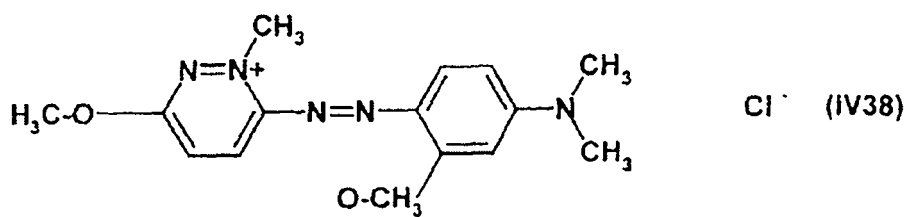
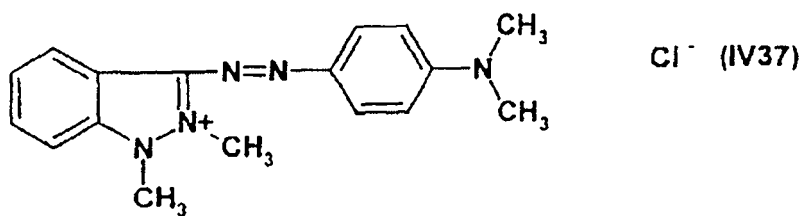
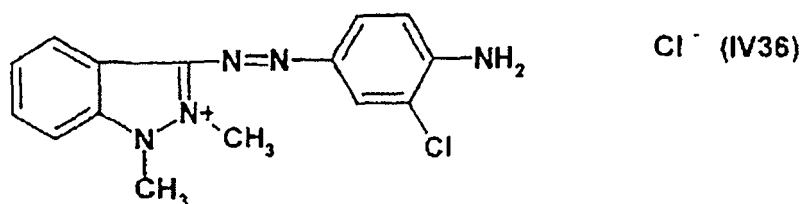
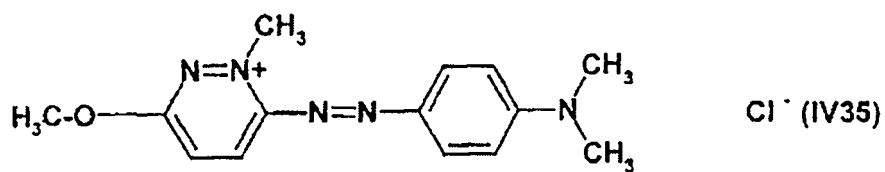


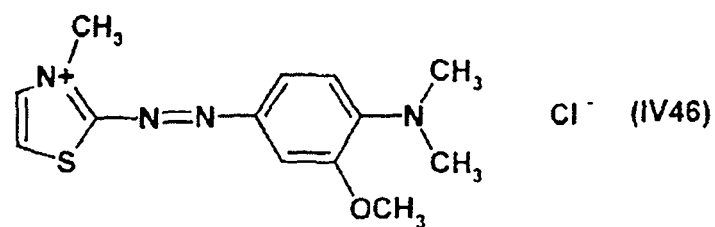
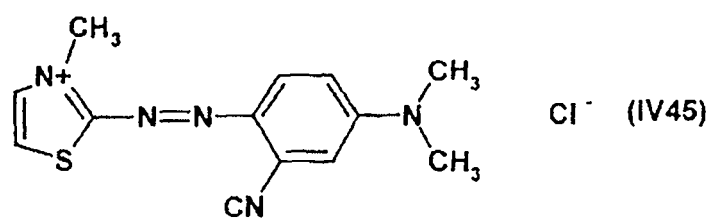
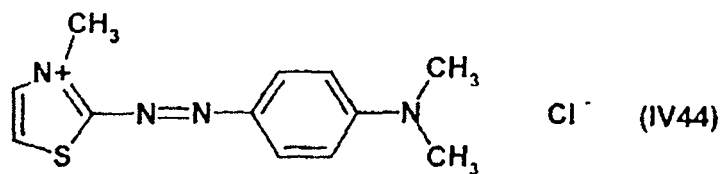
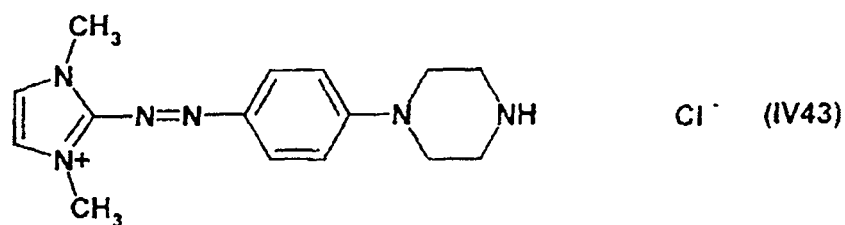
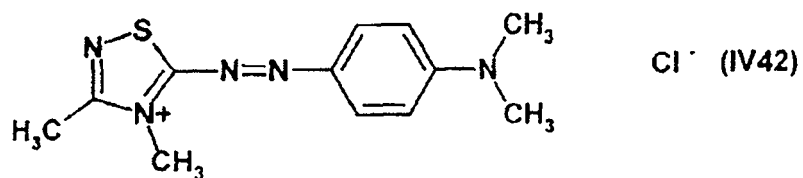
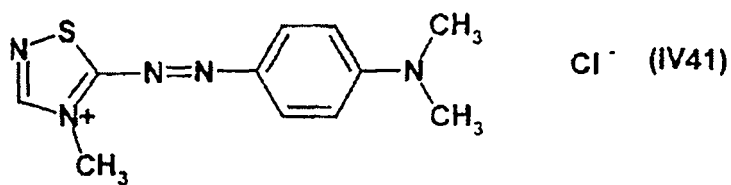


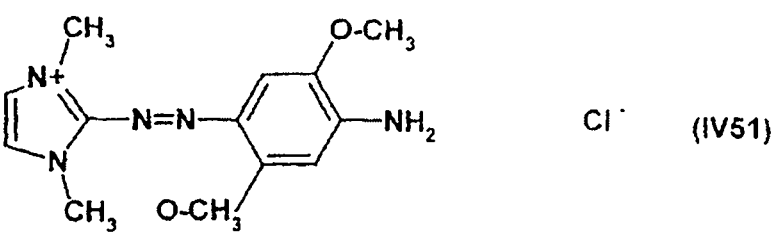
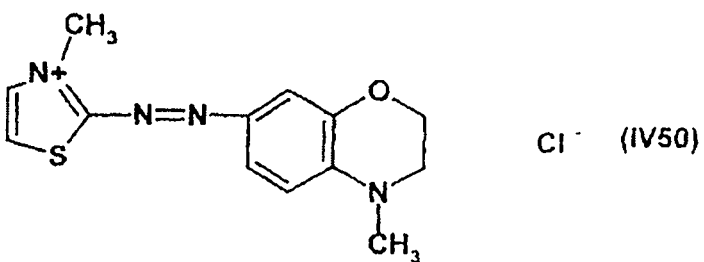
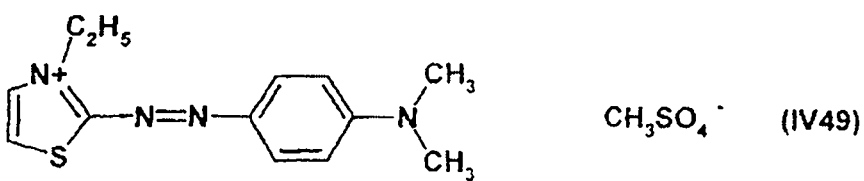
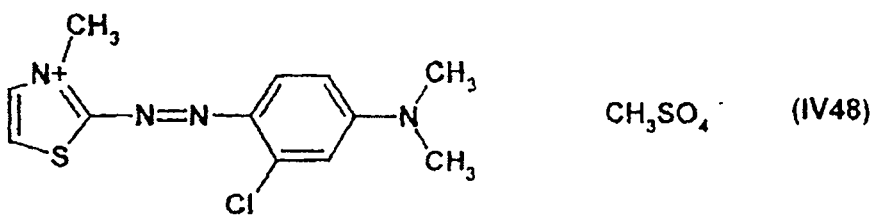
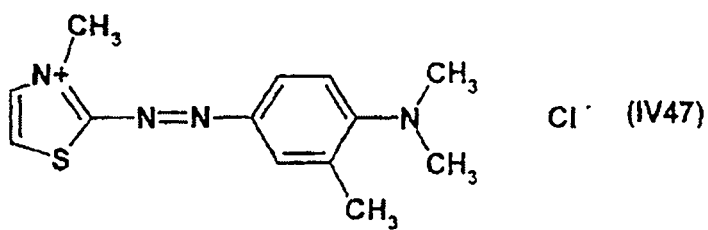


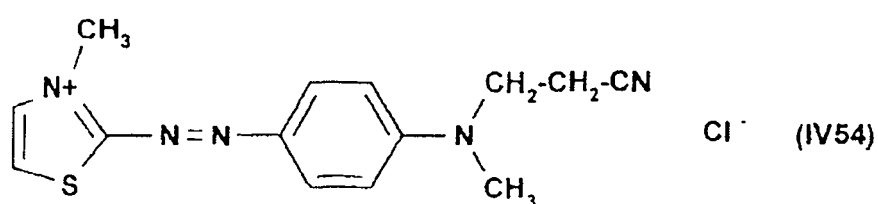
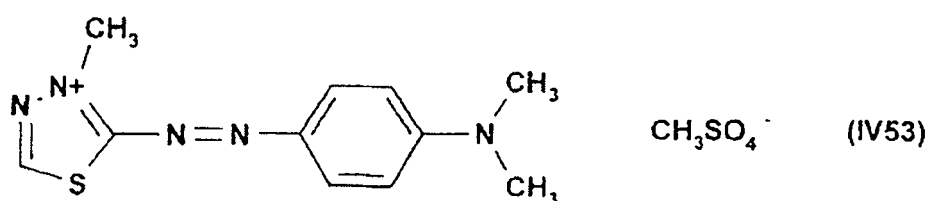
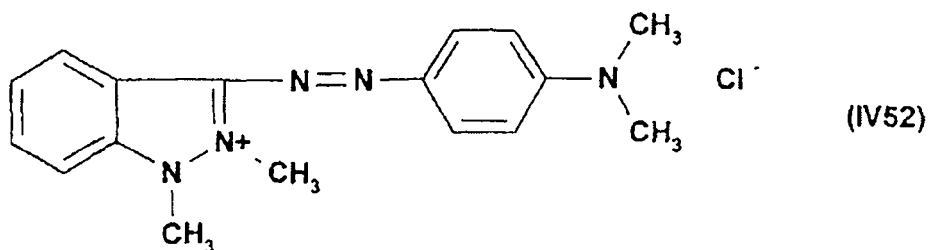






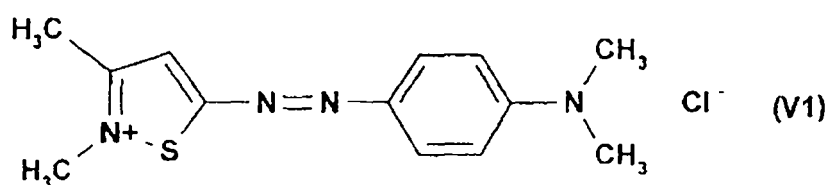


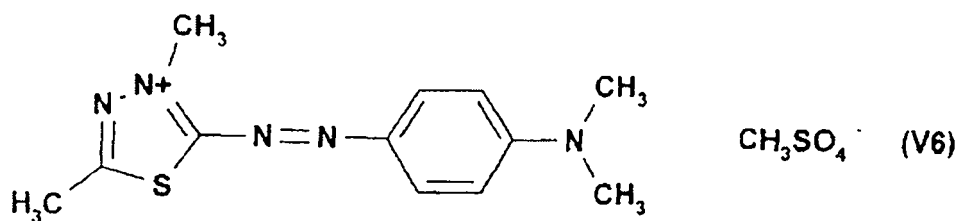
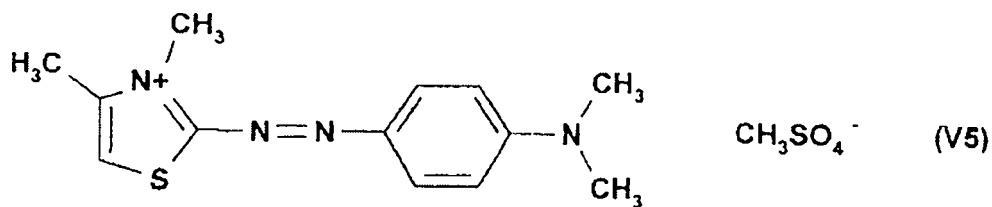
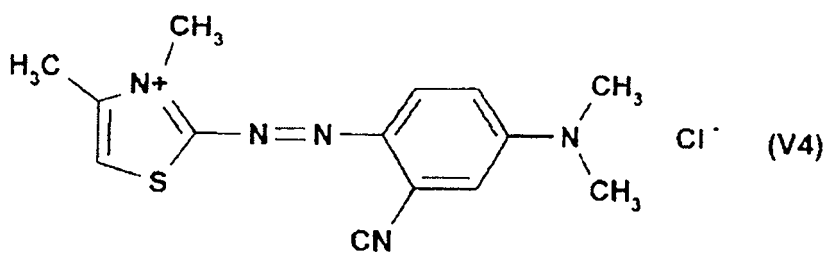
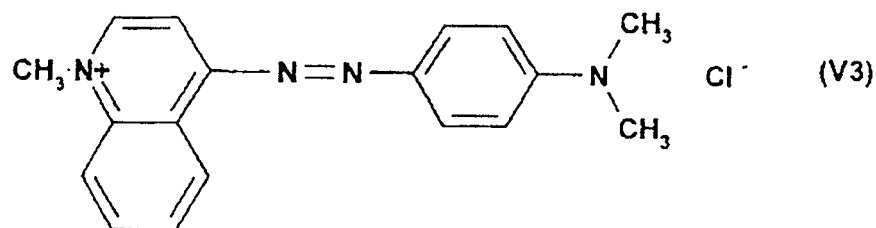
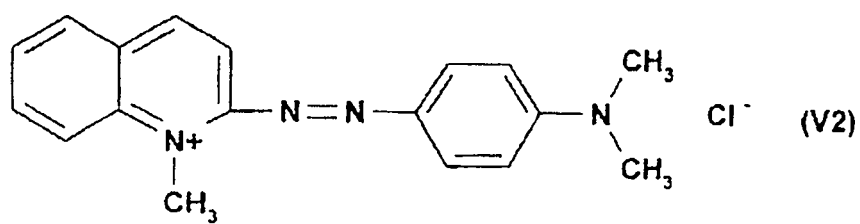


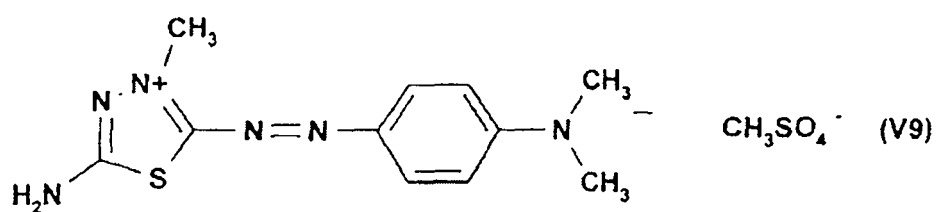
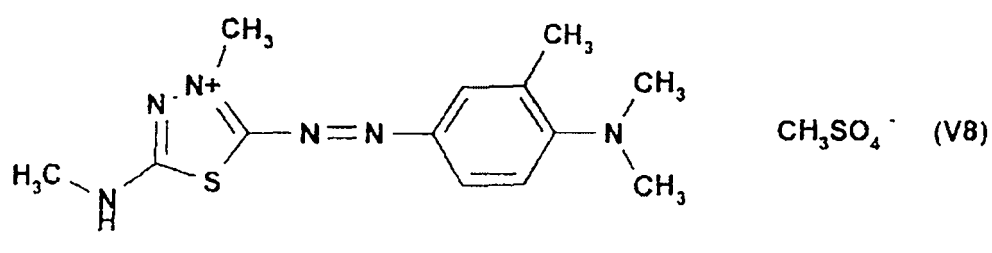
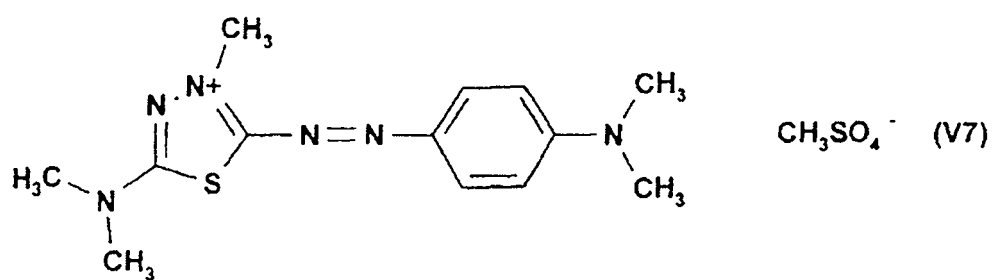


40 Entre los compuestos de estructuras (IV1) a (IV54) descritos anteriormente, se prefieren más particularmente los compuestos que responden a las estructuras (IV1), (IV2), (IV14) y (IV31).

Entre los colorantes directos catiónicos de fórmula (V), pueden mencionarse más particularmente los compuestos que responden a las estructuras (V1) a (V9) siguientes:

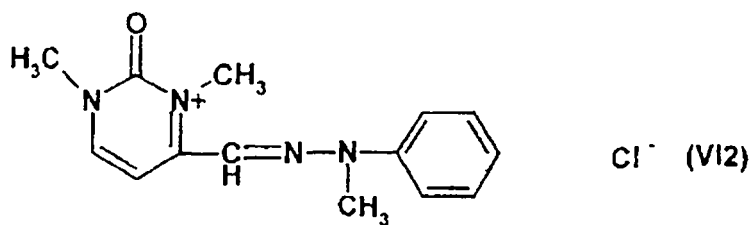
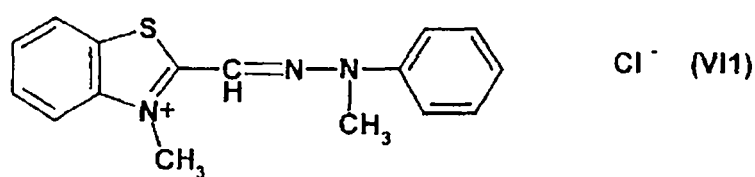


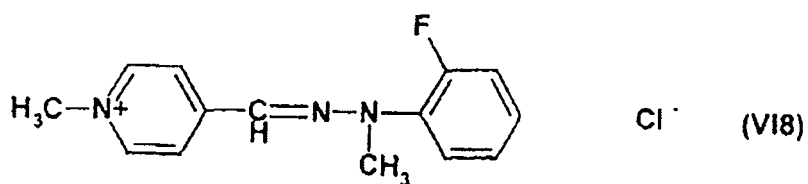
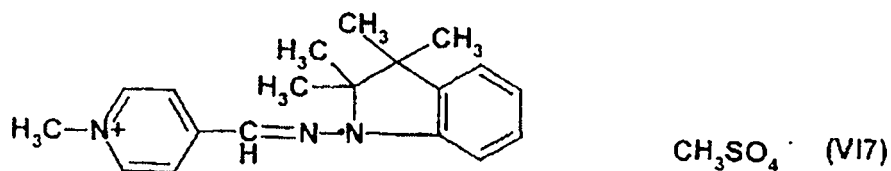
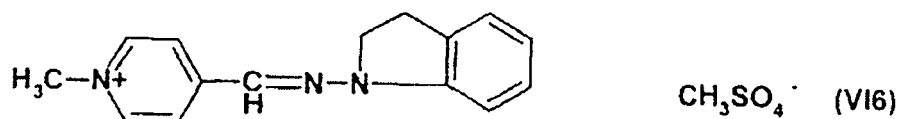
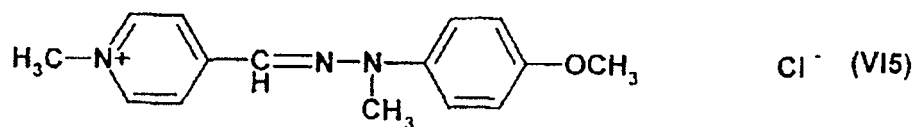
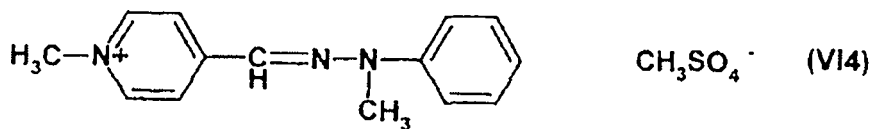
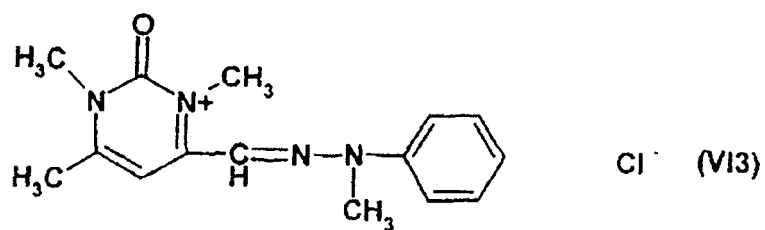


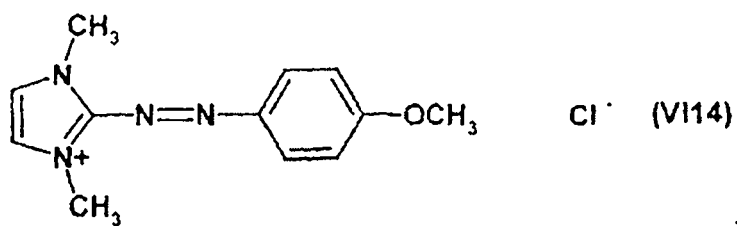
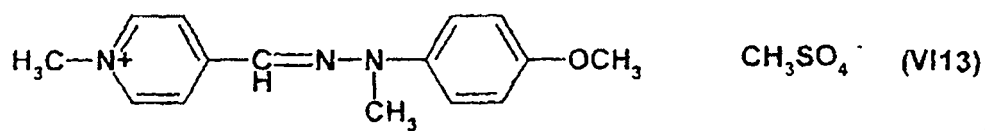
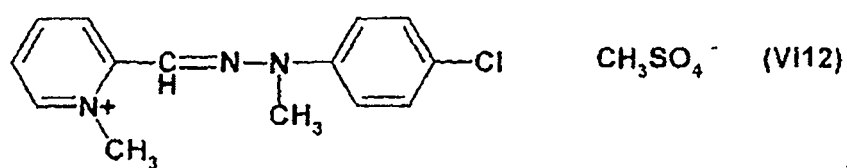
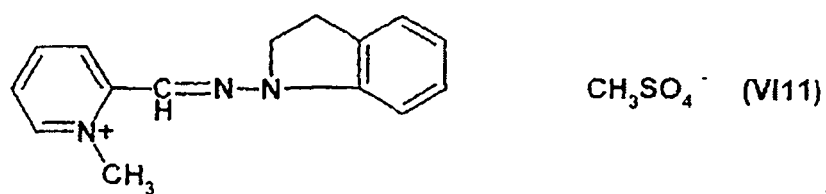
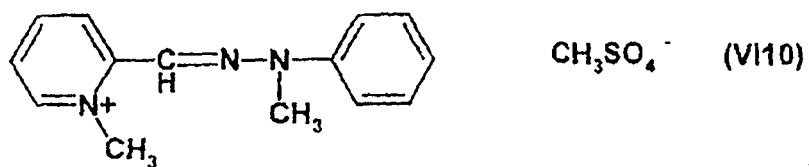
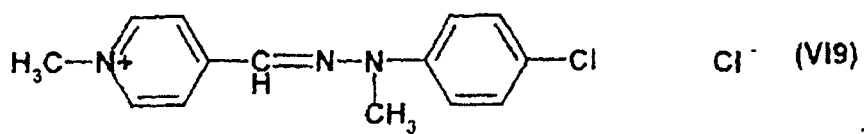


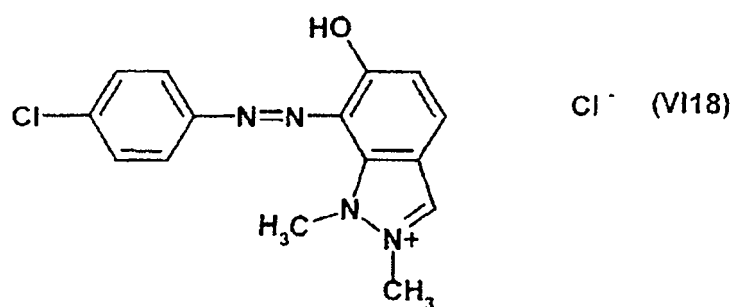
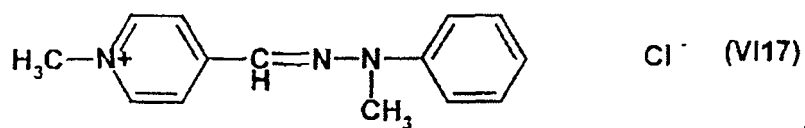
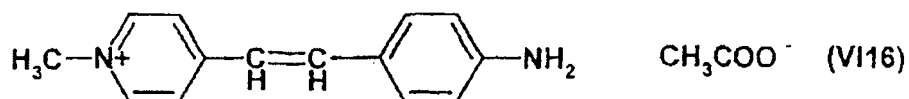
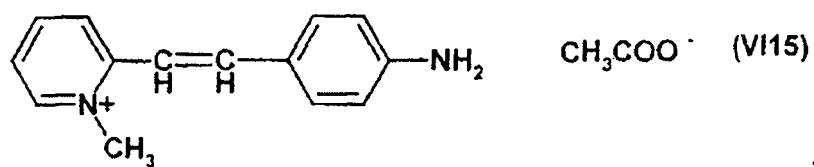
35

Entre los colorantes directos catiónicos de fórmula (VI), utilizables en las composiciones tintóreas de acuerdo con la invención, pueden mencionarse más particularmente los compuestos que responden a las estructuras (VI1) a (VI18) siguientes:



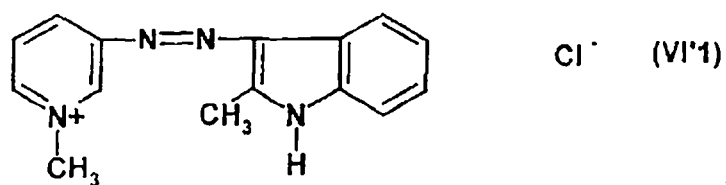


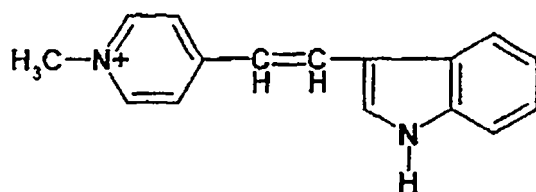




Entre los compuestos particulares de estructuras (VI1) a (VI18) descritos anteriormente, se prefieren más particularmente los compuestos que responden a las estructuras (VI4), (VI5) y (VI13).

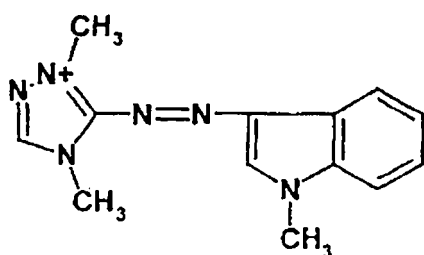
Entre los colorantes directos catiónicos de fórmula (VI'), pueden mencionarse más particularmente los compuestos que responden a las estructuras (VI'1) a (VI'3) siguientes:





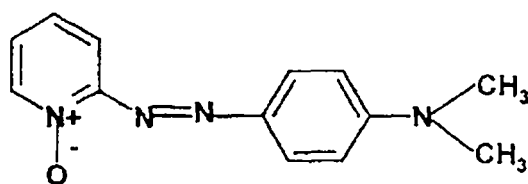
Cl⁻ (VI'2)

; y

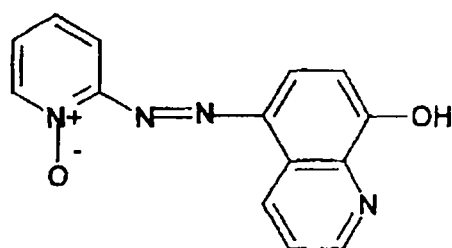


Cl⁻ (VI'3)

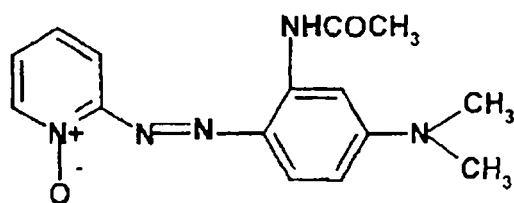
Entre los colorantes directos catiónicos de fórmula (VII), pueden mencionarse más particularmente los compuestos de estructuras (VII₁) a (VII₇₇) siguientes:



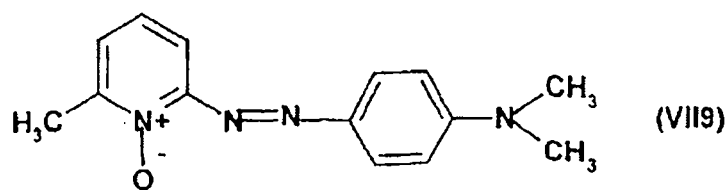
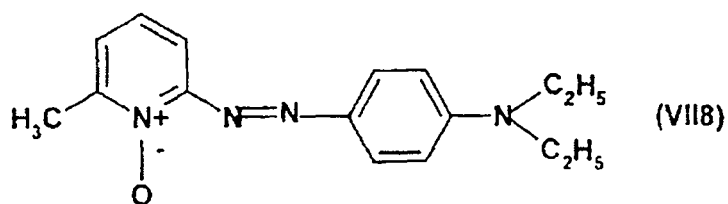
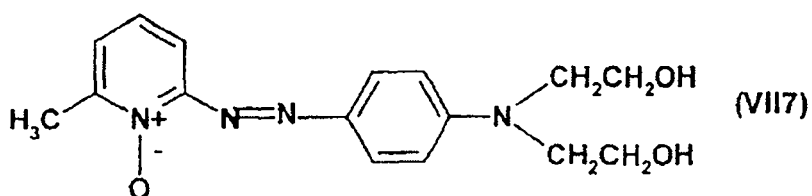
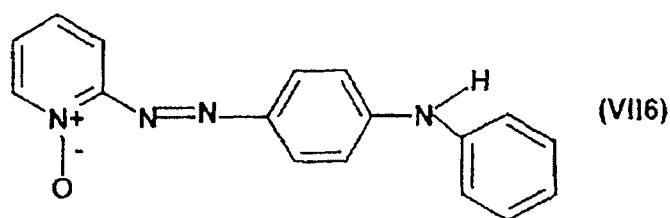
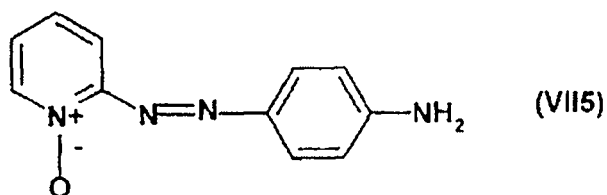
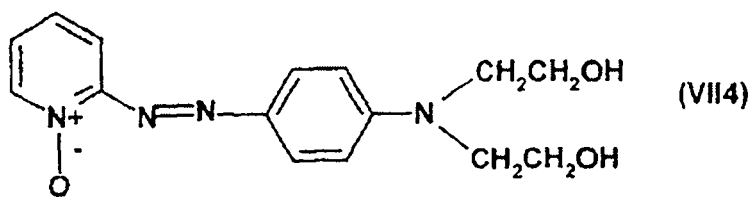
(VII1)

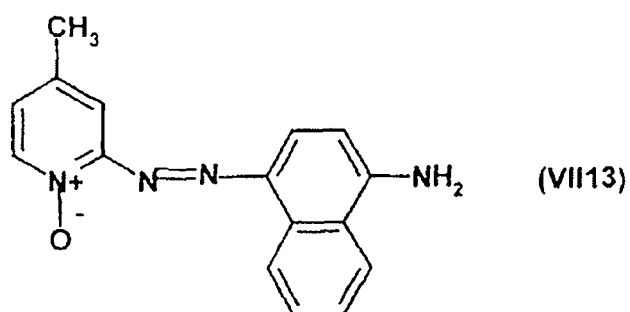
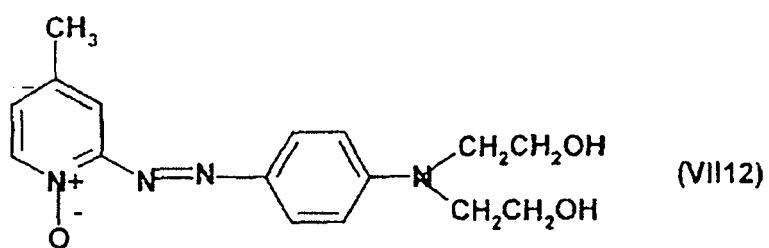
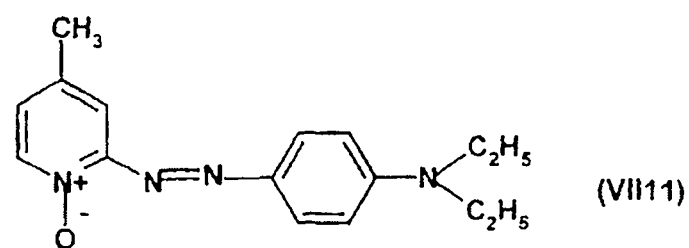
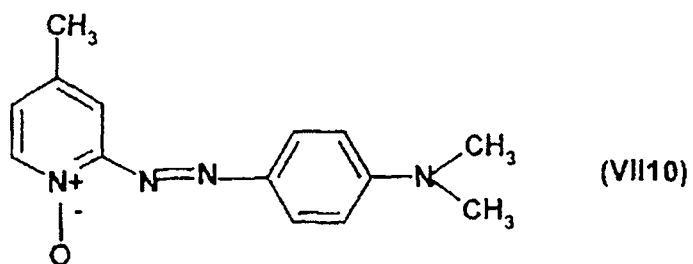


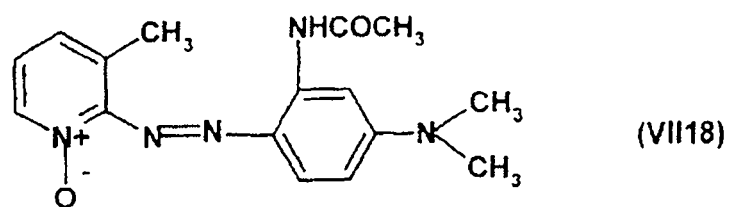
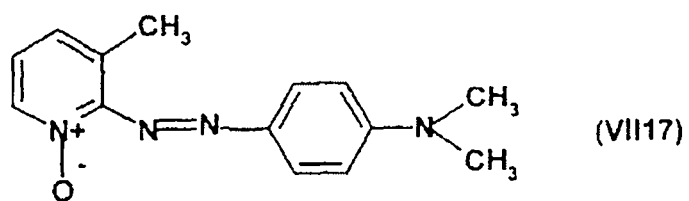
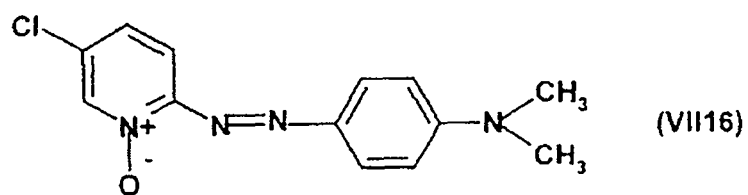
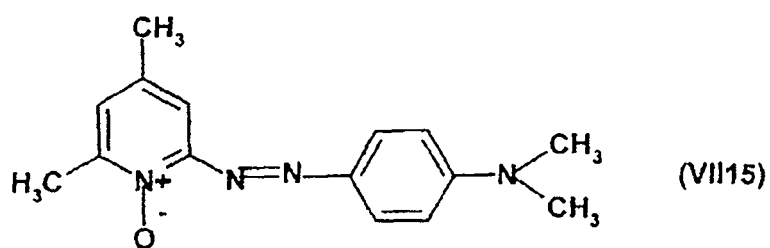
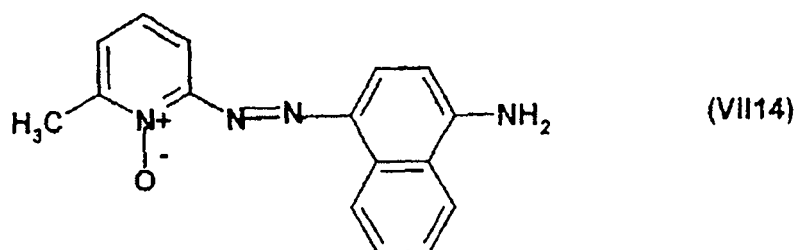
(VII2)



(VII3)

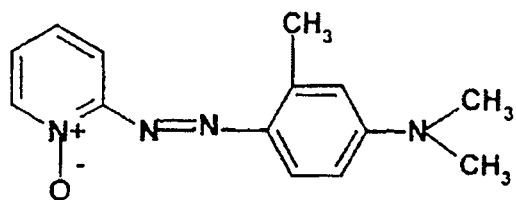






5

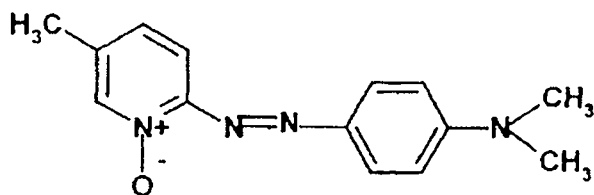
10



(VII19)

15

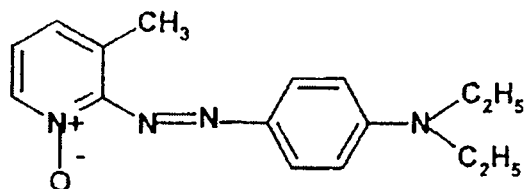
20



(VII20)

25

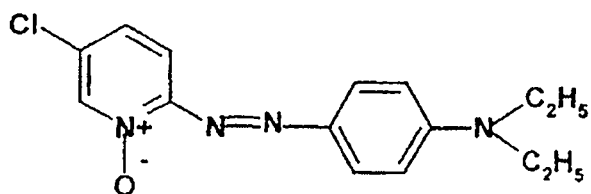
30



(VII21)

35

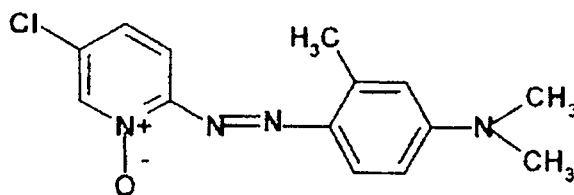
40



(VII22)

45

50

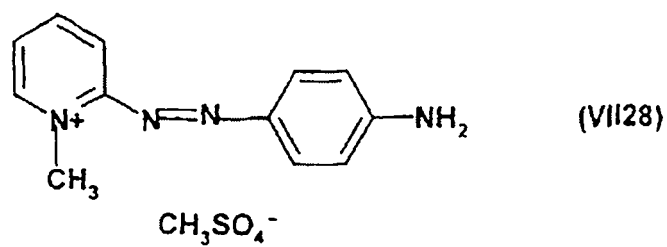
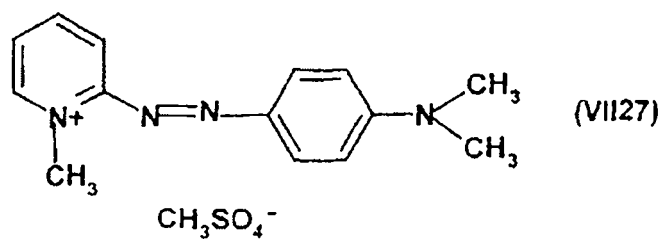
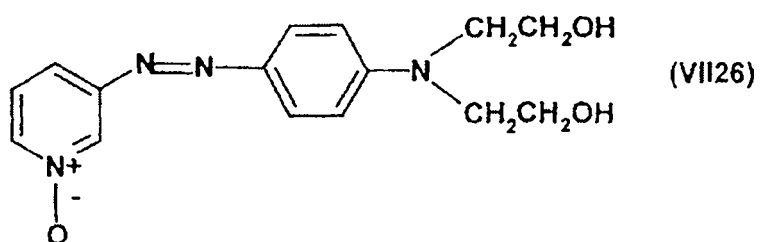
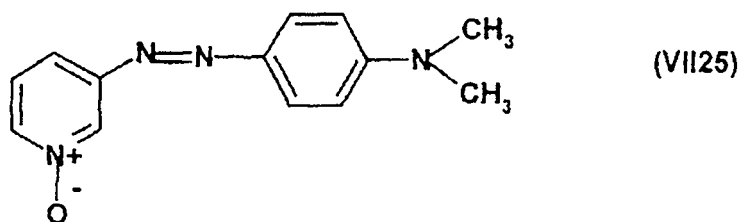
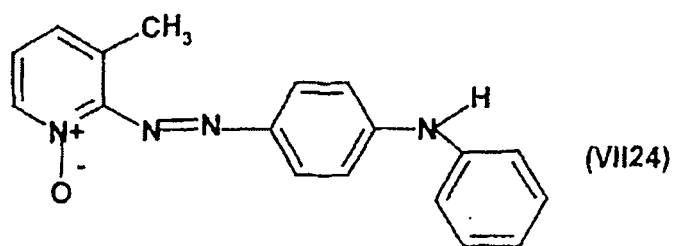


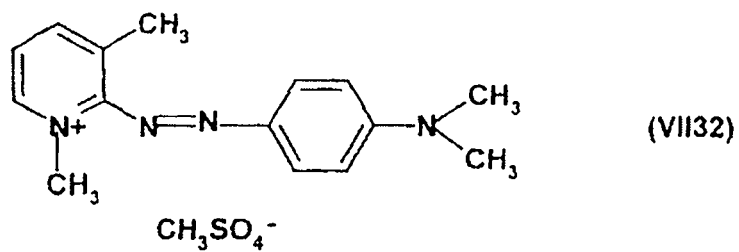
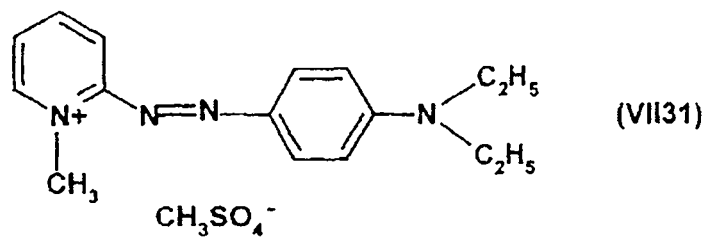
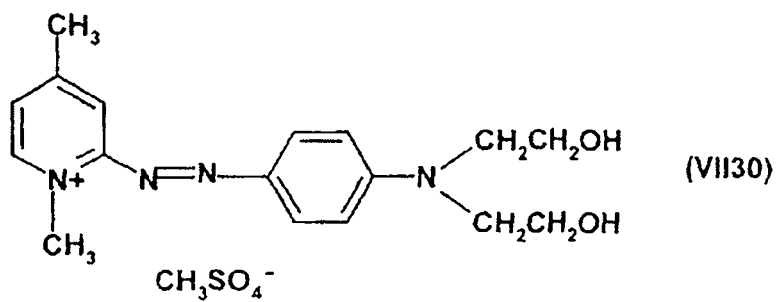
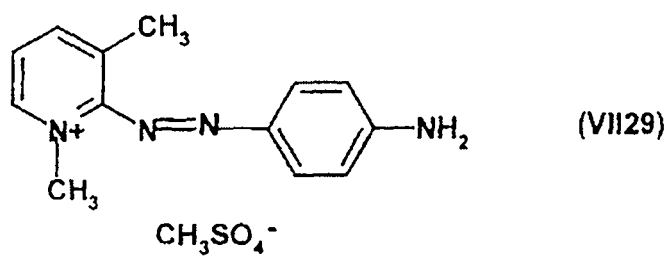
(VII23)

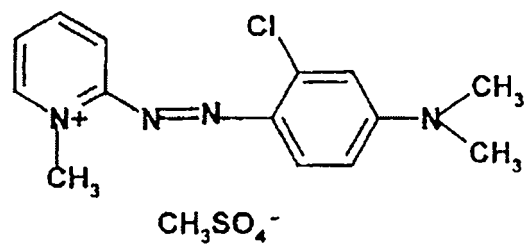
55

60

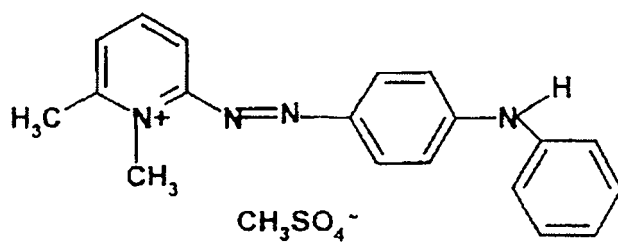
65



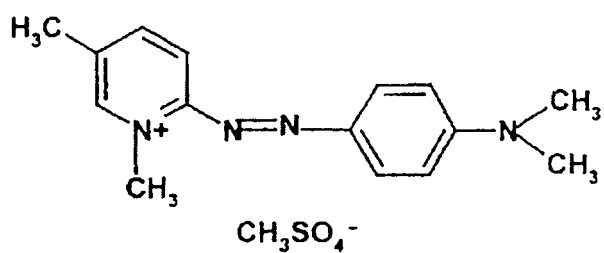




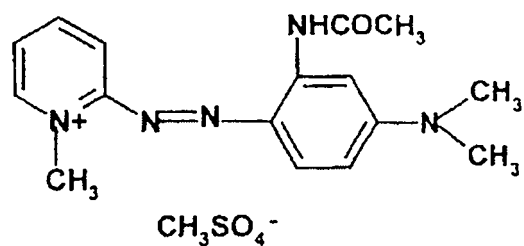
(VII33)



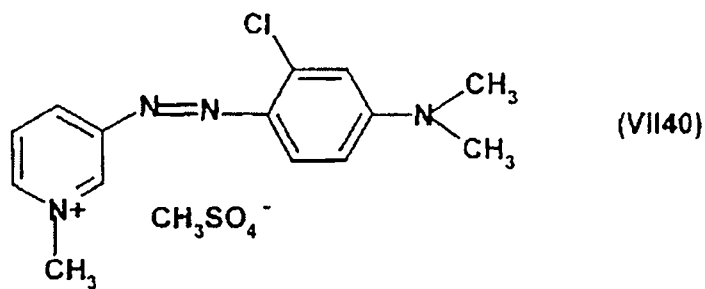
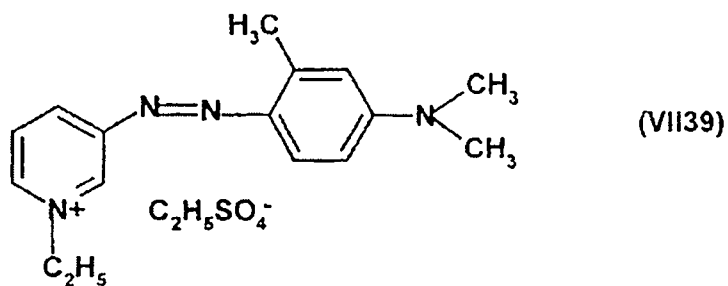
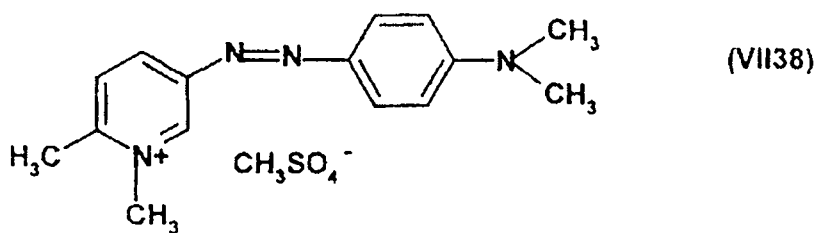
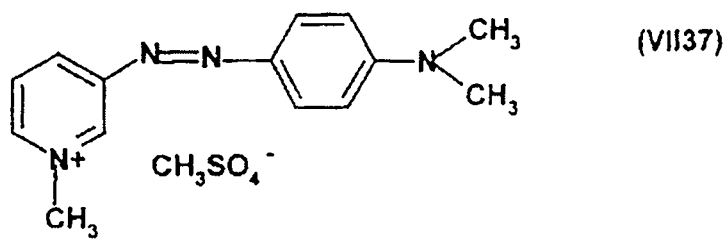
(VII34)

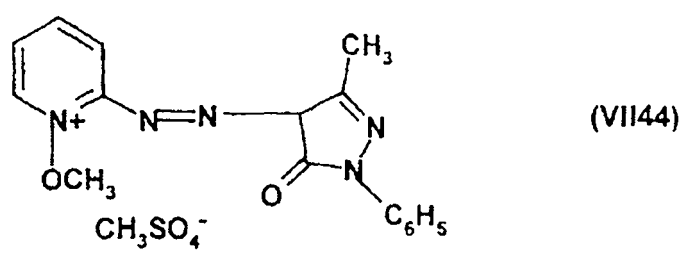
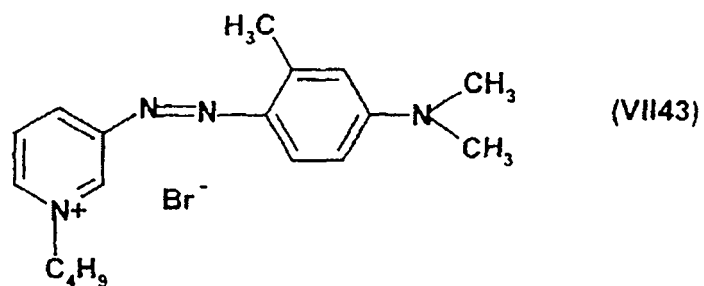
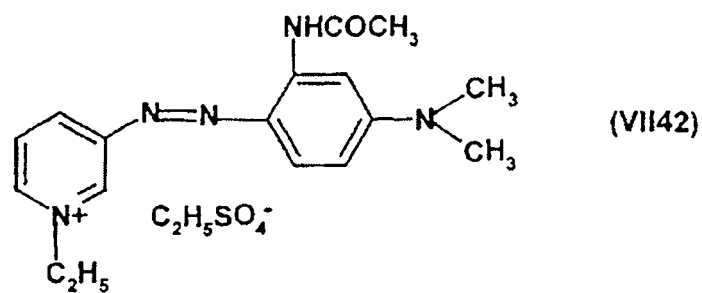
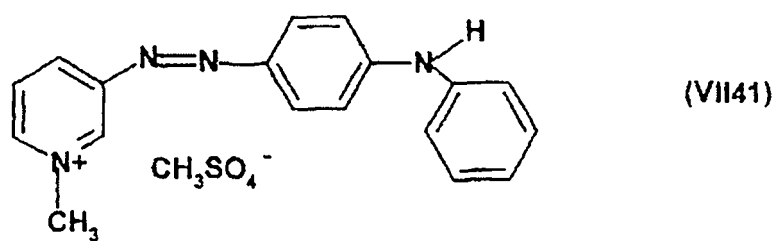


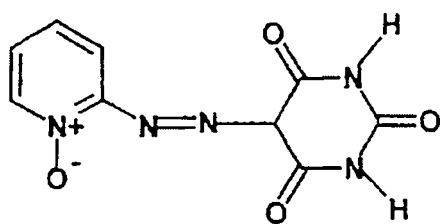
(VII35)



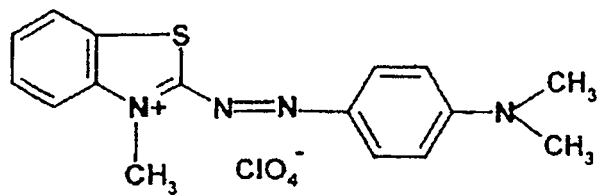
(VII36)



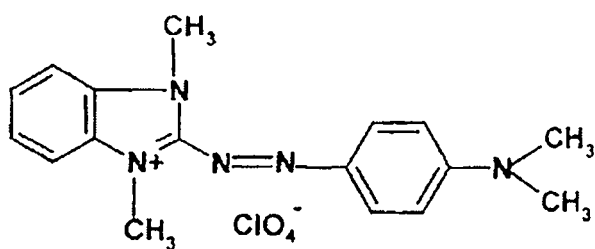




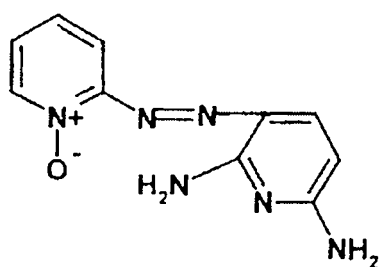
(VII45)



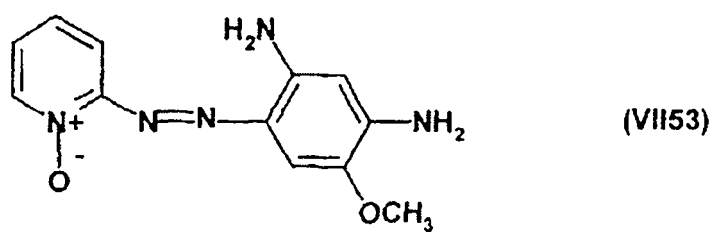
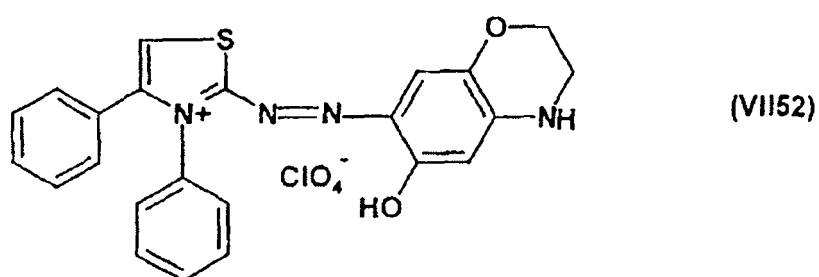
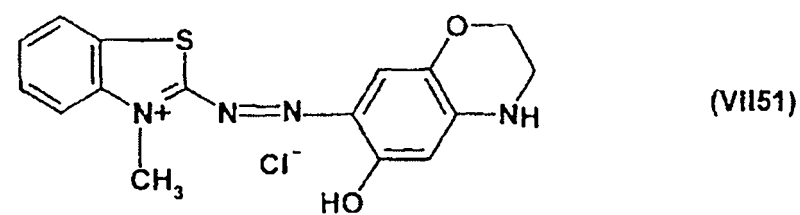
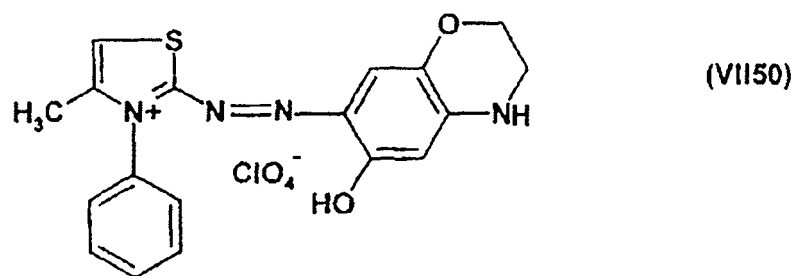
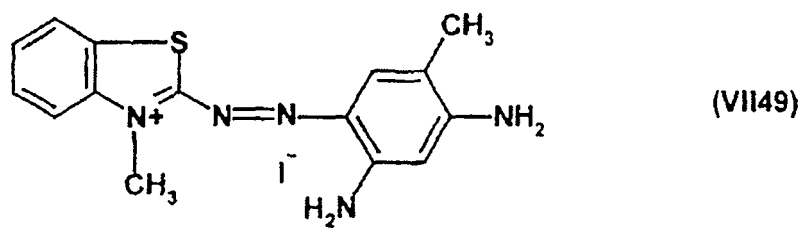
(VII46)

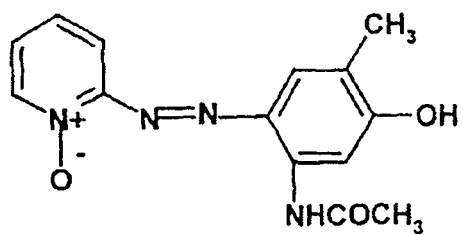


(VII47)

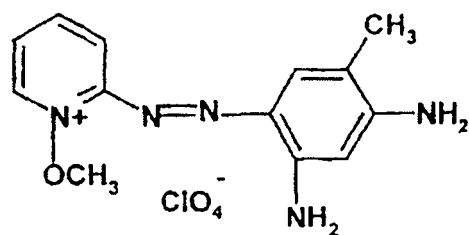


(VII48)

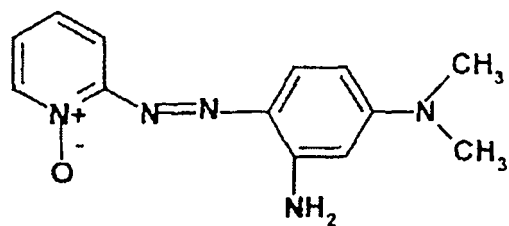




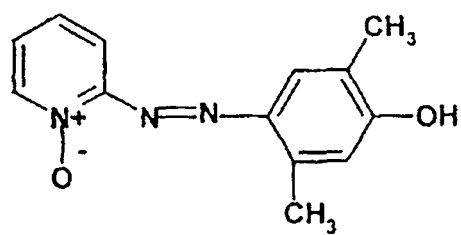
(VII154)



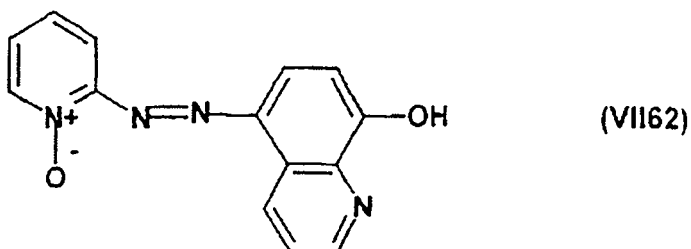
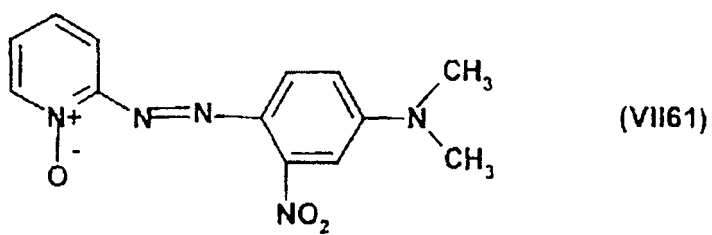
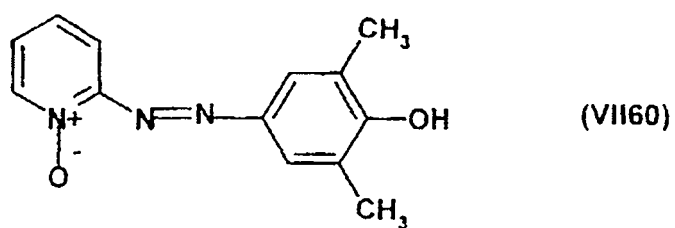
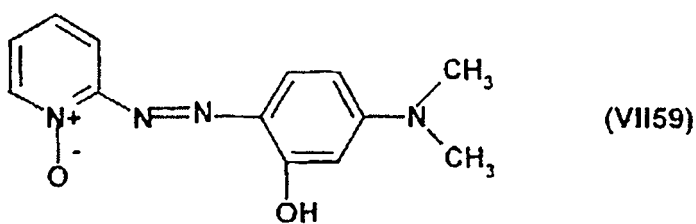
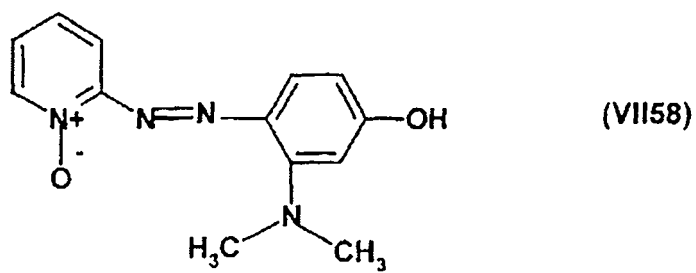
(VII155)

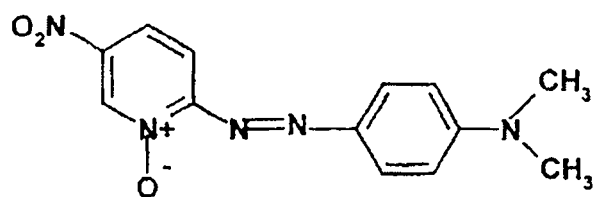


(VII156)

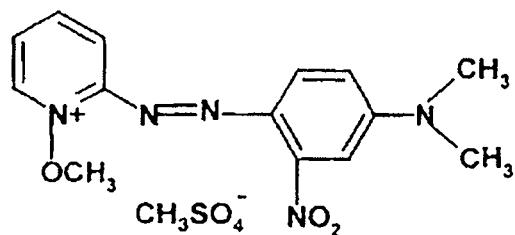


(VII157)

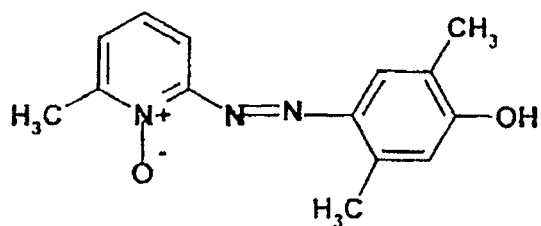




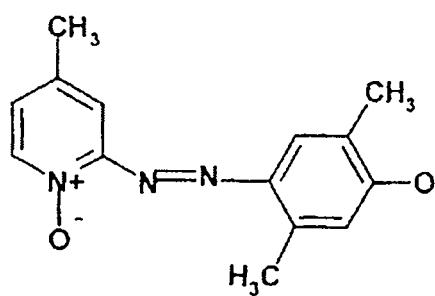
(VII63)



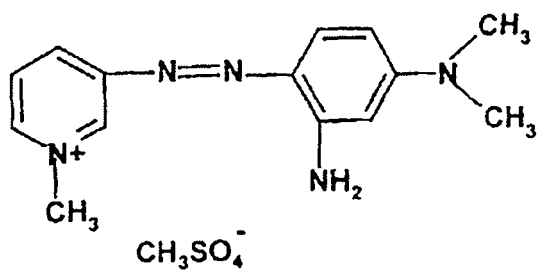
(VII64)



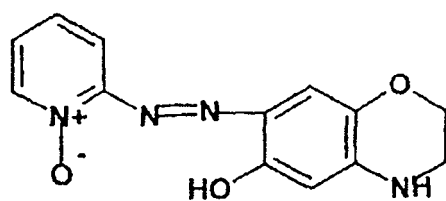
(VII65)



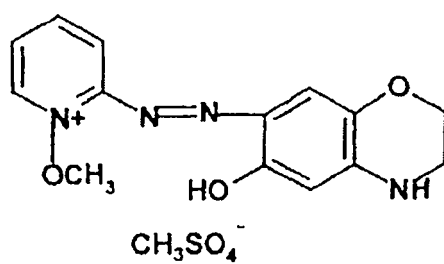
(VII66)



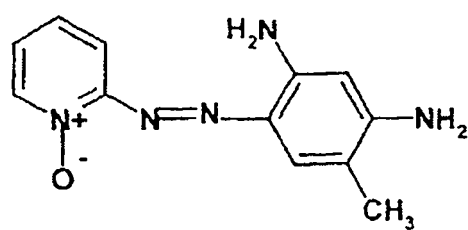
(VII67)



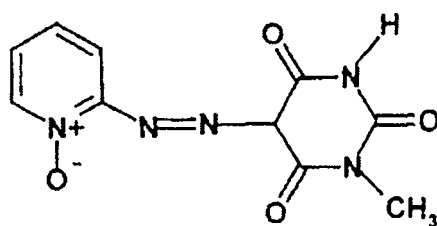
(VII68)



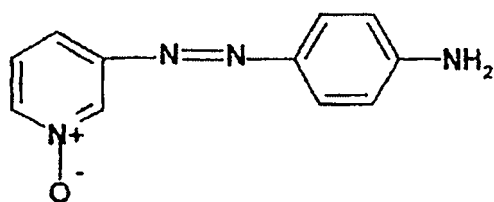
(VII69)



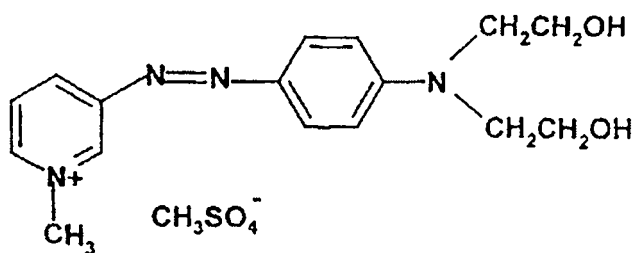
(VII70)



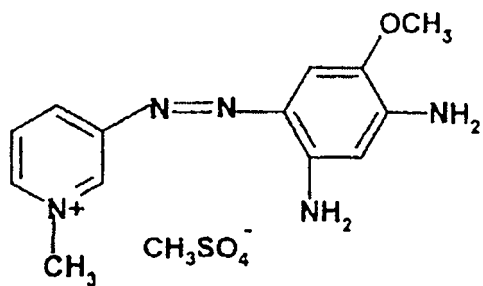
(VII71)



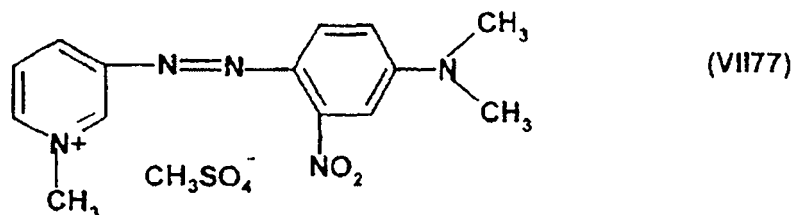
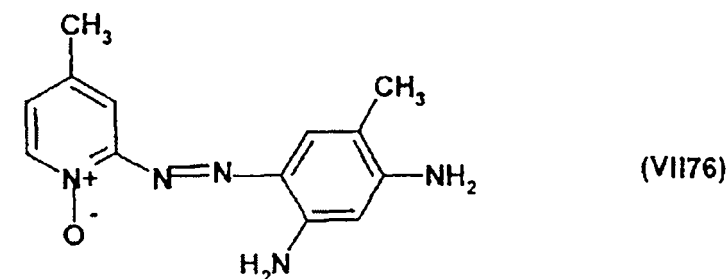
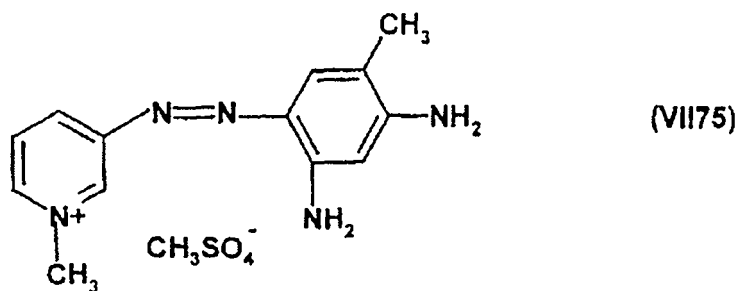
(VII72)



(VII73)



(VII74)



Todos estos colorantes de fórmulas (I) a (VII) particularmente tenaces pueden decaparse por medio de la composición de decoloración de acuerdo con la presente invención y más particularmente los colorantes de fórmulas (IV2) (= Basic Red 51) (IV14) (= Basic Orange 31), (VI4) (= Basic Yellow 87).

El o los colorantes directos representan preferiblemente del 0,001 al 20% en peso aproximadamente del peso total de la composición de tinte oxidante o no oxidante y aún más preferiblemente del 0,005 al 10% en peso aproximadamente.

En el kit con varios compartimentos, el oxidante necesario para realizar el tinte de oxidación o el tinte de aclarado, está separado del o de los colorantes de oxidación o del o de los colorantes directos catiónicos. Éste se selecciona preferiblemente entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos o ferrocianuros de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos, prefiriéndose particularmente la utilización de peróxido de hidrógeno. Este agente oxidante está constituido ventajosamente por una solución de agua oxigenada cuyo valor cuantitativo puede variar, más particularmente, de aproximadamente 1 a 40 volúmenes, y aún más preferiblemente de aproximadamente 5 a 40.

También pueden utilizarse como agente oxidante una o más enzimas de oxidorreducción tales como oxidorreductasas de 4 electrones (tales como lacasas), peroxidasas y oxidorreductasas de 2 electrones (tales como uricasa), llegado el caso en presencia de su donador o cofactor respectivo.

El medio apropiado para la decoloración (o soporte) de la composición de decoloración de acuerdo con la invención, está constituido generalmente por agua o por una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico para disolver los compuestos que no fueran suficientemente solubles en agua. Como disolvente orgánico, pueden mencionarse por ejemplo alcoholes de C₁-C₄, tales como etanol e isopropanol; glicerol; glicoles y éteres de glicoles como 2-butoxietanol, propilenglicol, dipropilenglicol, hexilenglicol, monometiléter de propilenglicol, monoetiléter y monometiléter de dietilenglicol, así como alcoholes aromáticos como alcohol bencílico o fenoxietanol, productos análogos y sus mezclas.

ES 2 316 465 T3

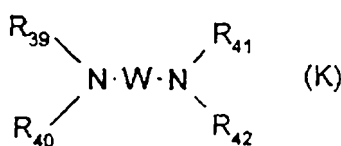
Dichos disolventes pueden estar presentes entonces en proporciones preferiblemente comprendidas entre el 0,5 y el 20% y, más particularmente, entre el 2 y el 10% en peso con respecto al peso total de la composición de decoloración.

El pH de la composición de decoloración, de acuerdo con la invención, es ácido y preferiblemente está comprendido entre 1,8 y 6.

El pH se ajusta mediante agentes acidificantes o alcalinizantes, en cantidades que varían entre el 0,01 y el 30% en peso del peso total de la composición.

Entre los agentes acidificantes, pueden mencionarse, como ejemplo, ácidos minerales u orgánicos como ácido etilénico, ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos como ácido acético, ácido tártrico, ácido cítrico, ácido láctico, y ácidos sulfónicos.

Entre los agentes alcalinizantes pueden mencionarse, como ejemplo, amoníaco, carbonatos alcalinos, alcanolaminas tales como mono-, di- y trietanolaminas, 2-metil-2-amino-1-propanol así como sus derivados, hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de fórmula (K) siguiente:



en la que W es un resto propileno opcionalmente sustituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C₁-C₄; R₃₉, R₄₀, R₄₁ y R₄₂, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ o hidroxialquilo de C₁-C₄.

La composición de decoloración de acuerdo con la invención puede contener al menos un agente espesante en una proporción comprendida entre el 0,01 y el 10% y en particular entre el 0,1 y el 5% aproximadamente en peso del peso total de la composición.

Estos se seleccionan preferiblemente entre derivados de celulosa, derivados de goma guar, gomas de origen microbiano o vegetal y espesantes sintéticos.

Agentes espesantes

Entre los derivados de celulosa, pueden mencionarse hidroxialquil(C₁-C₆)celulosas y carboxialquil(C₁-C₆)celulosas.

Las hidroxialquil(C₁-C₆)celulosas son más particularmente hidroxietilcelulosas tales como las comercializadas con las denominaciones CELLOSIZO QP3L, CELLOSIZO QP4400H, CELLOSIZO QP30000H, CELLOSIZO HEC30000A, CELLOSIZO POLYMER PCG10, por la compañía AMERCHOL, o NATROSOL 250HHR, NATROSOL 250MR, NATROSOL 250M, NATROSOL 250HHXR, NATROSOL 250HHX, NATROSOL 250HR, NATROSOL HX, por la compañía HERCULES o también TYLOSE H1000 por la compañía HOECHST.

Las hidroxialquil(C₁-C₆)celulosas son también más particularmente hidroxipropilcelulosas como los productos comercializados con las denominaciones KLUCEL EF, KLUCEL H, KLUCEL LHF, KLUCEL MF y KLUCEL G, por la compañía AQUALON.

Entre las carboxialquil(C₁-C₆)celulosas, se utiliza preferiblemente la carboximetilcelulosa entre las que pueden mencionarse los productos comercializados con las denominaciones BLANOSE 7M8/SF, BLANOSE RAFFINEE 7M, BLANOSE 7LF, BLANOSE 7MF, BLANOSE 9M31F, BLANOSE 12M31XP, BLANOSE 12M31P, BLANOSE 9M31XF, BLANOSE 7H, BLANOSE 7M31, BLANOSE 7H3SXF, por la compañía AQUALON, o también AQUASORB A500 y AMBERGUM 1221, por la compañía HERCULES, o también CELLOGEN HP810A y CELLOGEN HP6HS9, por la compañía MONTELLLO o también PRIMELLOSE por la compañía AVEBE.

Entre los derivados de goma guar, pueden mencionarse las gomas de guar no iónicas modificadas o no modificadas. Las gomas de guar no modificadas son por ejemplo los productos comercializados con la denominación VIDOGUM GH 175 por la compañía UNIPLECTINE, y con las denominaciones MEYPRO-GUAR 50 y JAGUAR C por la compañía MEYHALL. Las gomas de guar no iónicas modificadas están particularmente modificadas con grupos hidroxialquilo de C₁-C₆. Entre los grupos hidroxialquilo, pueden mencionarse como ejemplo, grupos hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo e hidroxibutilo.

ES 2 316 465 T3

Dichas gomas de guar no iónicas opcionalmente modificadas con grupos hidroxialquilo se comercializan por ejemplo con las denominaciones comerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 y JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293 y JAGUAR HP 105 por la compañía RHONE POULENC (MEYHALL) o con la denominación GALACTASOL 4H4FD2 por la compañía AQUALON.

Entre las gomas de origen microbiano, pueden mencionarse las gomas de biopolisacáridos tales como escleroglucanos o xantanos.

Los escleroglucanos están representados por ejemplo por los productos comercializados con la denominación ACTIGUM CS por la compañía SANOFI BIO INDUSTRIES y en particular ACTIGUM CS 11 y con la denominación AMIGEL por la compañía ALBAN MULLER INTERNATIONAL. También pueden utilizarse otros escleroglucanos tales como el tratado con glioxal en la solicitud de patente francesa N° 2633940.

Los xantanos están representados por ejemplo por los productos comercializados con las denominaciones KELTROL, KELTROL T, KELTROL TF, KELTROL BT, KELTROL RD, KELTROL CG por la compañía NUTRASWEET KELCO, o con las denominaciones RHODICARE S, RHODICARE H por la compañía RHODIA CHIMIE.

Entre las gomas de origen vegetal, pueden mencionarse las obtenidas de exudados vegetales tales como las gomas Arábica, goma Ghatti, goma Karayá, Tragacanto, Carragenano, Agar y Carnauba.

También pueden utilizarse pectinas, alginatos y almidones.

Todos estos compuestos son bien conocidos por el especialista en la técnica y se describen particularmente en la obra de Robert L. DAVIDSON titulada "Handbook of Water soluble gums and resins" editado por Mc Graw Hill Book Company (1980).

Espesantes sintéticos

Entre estos, los polímeros anfífilos, también llamados "asociativos", que comprenden al menos una cadena grasa, y de tipo aniónico, no iónico, catiónico o anfótero.

Polímeros anfífilos o "asociativos"

Entre los polímeros que comprenden al menos una cadena grasa y de tipo aniónico, pueden mencionarse:

- (I) los que comprenden al menos un motivo hidrófilo, y al menos un motivo éter de alilo de cadena grasa, más particularmente aquellos cuyo motivo hidrófilo está constituido por un monómero aniónico insaturado etilénico, aún más particularmente por un ácido carboxílico vinílico y aún más particularmente por un ácido acrílico o un ácido metacrílico o mezclas de estos, y cuyo motivo éter de alilo de cadena grasa corresponde al monómero de fórmula (XV) siguiente:



en la que R' designa H o CH₃, B designa el radical etilenoxi, n es cero o designa un número entero que varía entre 1 y 100, R designa un radical hidrocarbonado seleccionado entre los radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilo, que comprende de 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 24, y aún más particularmente de 12 a 18 átomos de carbono. Un motivo de fórmula (XV) más particularmente preferido es un motivo en el que R' designa H, n es igual a 10 y R designa un radical estearilo (C₁₈).

Polímeros anfífilos aniónicos de este tipo se describen y se preparan, de acuerdo con un procedimiento de polimerización en emulsión, en la patente EP-0 216 479.

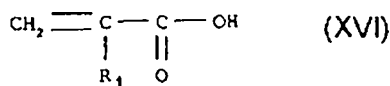
Entre estos polímeros espesantes aniónicos de cadena grasa, se prefieren particularmente de acuerdo con la invención, los polímeros formados a partir del 20 al 60% en peso de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, del 5 al 60% en peso de (met)acrilatos de alquilos inferiores, del 2 al 50% en peso de éter de alilo de cadena grasa de fórmula (XV) y del 0 al 1% en peso de un agente reticulante que es un monómero insaturado polietilénico copolimerizable bien conocido, como ftalato de dialilo, (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, dimetacrilato de (poli)etilenglicol y metilén-bis-acrilamida.

Entre estos últimos, se prefieren aún más particularmente los terpolímeros reticulados de ácido metacrílico, de acrilato de etilo, de polietilenglicol (10 OE) éter de alcohol estearílico (Steareth 10), particularmente los comercializados por la compañía ALLIED COLLOIDS con las denominaciones SALCARE SC 80 y SALCARE SC90 que son emulsiones acuosas al 30% de un terpolímero reticulado de ácido metacrílico, de acrilato de etilo y de steareth-10-alil éter (40/50/10).

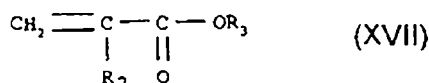
ES 2 316 465 T3

- (II) los que comprenden al menos un motivo hidrófilo de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico y al menos un motivo hidrófobo de tipo éster de alquilo (C_{10} - C_{30}) de ácido carboxílico insaturado.

Preferiblemente, estos polímeros se seleccionan entre aquellos cuyo motivo hidrófilo de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico corresponde al monómero de fórmula (XVI) siguiente:



en la que, R_1 designa H o CH_3 o C_2H_5 , es decir motivos de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido etacrílico y cuyo motivo hidrófobo de tipo éster de alquilo (C_{10} - C_{30}) de ácido carboxílico insaturado corresponde al monómero de fórmula (XVII) siguiente:



en la que, R_2 designa H o CH_3 o C_2H_5 (es decir motivos acrilatos, metacrilatos o etacrilatos) y preferiblemente H (motivos acrilatos) o CH_3 (motivos metacrilatos), representando R_3 un radical alquilo de C_{10} - C_{30} , y preferiblemente de C_{12} - C_{22} .

Los ésteres de alquilos (C_{10} - C_{30}) de ácidos carboxílicos insaturados de acuerdo con la invención comprenden por ejemplo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de dodecilo y los metacrilatos correspondientes, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de decilo, metacrilato de isodecilo y metacrilato de dodecilo.

Polímeros aniónicos de este tipo se describen y se preparan por ejemplo, de acuerdo con las patentes US-3 915 921 y 4 509 949.

Entre este tipo de polímeros espesantes aniónicos de cadena grasa, se utilizarán más particularmente polímeros formados a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

(i) esencialmente ácido acrílico,

(ii) un éster de fórmula (XVI) descrita anteriormente y en la que R_2 designa H o CH_3 , designando R_3 un radical alquilo que tiene de 12 a 22 átomos de carbono,

(iii) y un agente reticulante, que es un monómero insaturado polietilénico copolimerizable bien conocido, como ftalato de dialilo, (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, dimetacrilato de (poli)etilenglicol, y metilen-bisacrilamida.

Entre este tipo de polímeros espesantes aniónicos de cadena grasa, se utilizarán más particularmente los constituidos por del 95 al 60% en peso de ácido acrílico (motivo hidrófilo), del 4 al 40% en peso de acrilato de alquilos de C_{10} - C_{30} (motivo hidrófobo) y del 0 al 6% en peso de monómero polimerizable reticulante o bien los constituidos por del 98 al 96% en peso de ácido acrílico (motivo hidrófilo), del 1 al 4% en peso de acrilato de alquilos de C_{10} - C_{30} (motivo hidrófobo) y del 0,1 al 0,6% en peso de monómero polimerizable reticulante tal como los descritos anteriormente.

Entre dichos polímeros anteriores, se prefieren aún más particularmente de acuerdo con la presente invención, los productos comercializados por la compañía GOODRICH con las denominaciones comerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382 y aún más preferiblemente PEMULEN TR1, y el producto comercializado por la compañía SE.P.P.I.C. con la denominación COATEX SX.

- (III) los terpolímeros de anhídrido maleico/ α -olefina de C_{30} - C_{38} /maleato de alquilo tal como el producto (copolímero de anhídrido maleico/ α -olefina de C_{30} - C_{38} /maleato de isopropilo) comercializado con el nombre PERFORMA V 1608 por la compañía NEWPHASE TECHNOLOGIES.

- (IV) los terpolímeros acrílicos que comprenden:

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

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

(c) aproximadamente del 0,5 al 60% en peso de un mono-uretano no iónico que es el producto de reacción de un tensioactivo monohídrico con un monoisocianato con insaturación monoetilénica,

ES 2 316 465 T3

tales como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0173109 y más particularmente el descrito en el ejemplo 3, es decir, un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de metilo/dimetil metaisopropenil bencil isocianato de alcohol behénico etoxilado (40 OE) en dispersión acuosa al 25%.

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

Preferiblemente estos compuestos también comprenden como monómero un éster de ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica y de alcohol de C_1 - C_4 .

- 10 Como ejemplo de este tipo de compuesto puede mencionarse ACULYN 22 comercializado por la compañía ROHM y HAAS, que es un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo/metacrilato de estearilo oxialquilinado.

- 15 *Entre los polímeros de cadena grasa de tipo no iónico, se seleccionan preferiblemente:*

- (1) las celulosas modificadas con grupos que comprenden al menos una cadena grasa;

pueden mencionarse como ejemplo:

- 20 - las hidroxietilcelulosas modificadas con grupos que comprenden al menos una cadena grasa tales como grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo o sus mezclas, y en los que los grupos alquilo son preferiblemente de C_8 - C_{22} , como el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alquilo de C_{18}) comercializado por la compañía AQUALON, o el producto BERMOCOLL EHM 100 comercializado por la compañía BEROL NOBEL,

- 25 - las modificadas con grupos polialquilenglicol éter de alquilfenol, tal como el producto AMERCELL POLYMER HM-1500 (polietilenglicol (15) éter de nonilfenol) comercializado por la compañía AMERCHOL.

- 30 - (2) las hidroxipropilgumar modificadas con grupos que comprende al menos una cadena grasa tal como el producto ESAFLOR HM 22 (cadena alquilo de C_{22}) comercializado por la compañía LAMBERTI, los productos RE210-18 (cadena alquilo de C_{14}) y RE205-1 (cadena alquilo de C_{20}) comercializados por la compañía RHONE POULENC.

- (3) los copolímeros de vinil pirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena grasa;

- 35 pueden mencionarse como ejemplo:

- los productos ANTARON V216 o GANEX V216 (copolímero de vinilpirrolidona/hexadeceno) comercializado por la compañía I.S.P.

- 40 - los productos ANTARON V220 o GANEX V220 (copolímero de vinilpirrolidona/eicoseno) comercializado por la compañía I.S.P.

- 45 - (4) los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilo de C_1 - C_6 y de monómeros anfífilos que comprenden al menos una cadena grasa tales como por ejemplo el copolímero de acrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietileno comercializado por la compañía GOLDSCHMIDT con la denominación ANTIL 208.

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

- 50 - (6) los poliuretanos poliéteres que comprenden en su cadena, a la vez secuencias hidrófilas de naturaleza generalmente polioxietileno y secuencias hidrófobas que pueden ser enlaces alifáticos en solitario y/o enlaces cicloalifáticos y/o aromáticos.

- 55 - (7) los polímeros con esqueleto aminoplasto éter que poseen al menos una cadena grasa, tales como los compuestos PURE THIX propuestos por la compañía SUD-CHEMIE.

Preferiblemente, los poliéteres poliuretanos comprenden al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas, que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, pudiendo ser las cadenas hidrocarbonadas cadenas colgantes o cadenas al final de la secuencia hidrófila. En particular, es posible que estén previstas una o más cadenas colgantes. Además, el polímero puede comprender, una cadena hidrocarbonada en un extremo o en los dos extremos de una secuencia hidrófila.

- 60 Los poliéteres poliuretanos pueden ser multisequenciados en particular en forma de tribloque. Las secuencias hidrófobas pueden estar en cada extremo de la cadena (por ejemplo: copolímero tribloque de secuencia central hidrófila) o repartidos a la vez en los extremos y en la cadena (copolímero multisequenciado por ejemplo). Estos mismos polímeros también pueden estar en injertos o ser estrellados.

ES 2 316 465 T3

Los poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa pueden ser copolímeros tribloque cuya secuencia hidrófila es una cadena polioxi-etilenada que comprende de 50 a 1000 grupos oxietilenados. Los poliéteres poliuretanos no iónicos comprenden un enlace uretano entre las secuencias hidrófilas, de ahí el origen del nombre.

5 Por extensión también figuran entre los poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa, aquellos cuyas secuencias hidrófilas están unidas a las secuencias lipófilas mediante otros enlaces químicos.

10 Como ejemplos de poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa utilizables en la invención, pueden utilizarse también el Rhéolate 205 con función urea comercializado por la compañía RHEOX o también los Rhéolate 208, 204 ó 212, así como Acrysol RM 184, Aculyn 44 y Aculyn 46 de la compañía ROHM & HAAS [ACULYN 46 es un policondensado de polietilenglicol con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de metilén bis(4-ciclohexil-isocianato) (SMDI), al 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y agua (81%); ACULYN 44 es un policondensado de polietilenglicol con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de metilén bis(4-ciclohexil-isocianato) (SMDI) al 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y de agua (26%)].

15 También pueden mencionarse el producto ELFACOS T210 de cadena alquilo de C_{12-14} y el producto ELFACOS T212 de cadena alquilo de C_{18} de la compañía AKZO.

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

25 Pueden utilizarse soluciones o dispersiones de estos polímeros particularmente en agua o en medio hidroalcohólico. Como ejemplo de dichos polímeros pueden mencionarse, Rhéolate 255, Rhéolate 278 y Rhéolate 244 comercializados por la compañía RHEOX. Puede utilizarse también el producto DW 1206F y el DW 1206J propuestos por la compañía ROHM & HAAS.

Los poliéteres poliuretanos utilizables de acuerdo con la invención son en particular los descritos en el artículo de G. Fonnum, J. Bakke y Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

30 *Entre los polímeros de cadena grasa y de tipo catiónico*, pueden mencionarse particularmente los derivados de celulosa cuaternizada que son en particular,

35 - las celulosas cuaternizadas modificadas con grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo que comprenden al menos 8 átomos de carbono, o mezclas de estos,

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

40 Los radicales alquilo presentes en las celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas anteriores comprenden preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono. Los radicales arilo designan preferiblemente grupos fenilo, bencilo, naftilo o antrilo.

45 Pueden indicarse como ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas de cadenas grasas de C_8-C_{30} , los productos QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-188 (alquilo de C_{12}) y QUATRISOFT LM-X 529-8 (alquilo de C_{18}) comercializados por la compañía AMERCHOL y los productos CRODACL QM, CRODACL QL (alquilo de C_{12}) y CRODACL QS (alquilo de C_{18}) comercializados por la compañía CRODA.

50 Los poliacrilatos con grupos laterales aminados, cuaternizados o no, poseen por ejemplo grupos hidrófobos de tipo steareth 20 (alcohol estearílico polioxi-etilenado (20)).

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

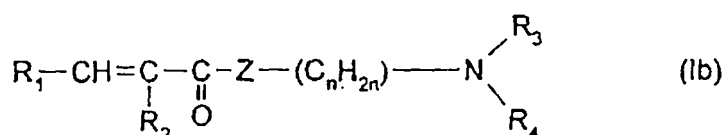
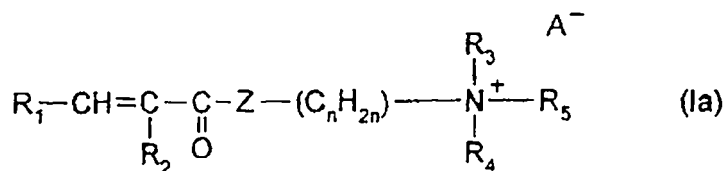
60 *Entre los polímeros que comprenden al menos una cadena grasa y de tipo anfótero*, se seleccionan preferiblemente los que comprenden al menos un motivo catiónico no cíclico. Aún más particularmente, se prefieren los que se preparan a partir o que comprenden del 1 al 20% en moles de monómero que comprende una cadena grasa, y preferiblemente del 1,5 al 15% en moles y aún más particularmente del 1,5 al 6% en moles, con respecto al número total de moles de monómeros.

65

ES 2 316 465 T3

Los polímeros anfóteros de cadena grasa preferidos de acuerdo con la invención comprenden, o se preparan copolimerizando:

1) al menos un monómero de fórmula (Ia) o (Ib):



en las que,

R_1 y R_2 , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, R_3 , R_4 y R_5 , iguales o diferentes, representan un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono,

Z representa un grupo NH o un átomo de oxígeno,

n es un número entero de 2 a 5,

A^- es un anión obtenido de un ácido orgánico o mineral, tal como un anión metosulfato o un halogenuro tal como cloruro o bromuro;

2) al menos un monómero de fórmula (II)



en la que, R_6 y R_7 , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo; y

3) al menos un monómero de fórmula (III):



en la que R_6 y R_7 , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, X designa un átomo de oxígeno o de nitrógeno y R_8 designa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono;

comprendiendo al menos uno de los monómeros de fórmula (Ia), (Ib) o (III) al menos una cadena grasa.

Los monómeros de fórmula (Ia) y (Ib) de la presente invención se seleccionan, preferiblemente, entre el grupo constituido por:

- dimetilaminoetilmetacrilato, dimetilaminoetilacrilato,
- dietilaminoetilmetacrilato, dietilaminoetilacrilato,
- dimetilaminopropilmetacrilato, dimetilaminopropilacrilato,
- dimetilaminopropilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida,

estando estos monómeros opcionalmente cuaternizados, por ejemplo con un halogenuro de alquilo de C_1 - C_4 o un sulfato de dialquilo de C_1 - C_4 .

Más particularmente, el monómero de fórmula (Ia) se selecciona entre cloruro de acrilamidopropil trimetil amonio y cloruro de metacrilamidopropil trimetil amonio.

ES 2 316 465 T3

Los monómeros de fórmula (II) de la presente invención se seleccionan, preferiblemente, entre el grupo constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido metil-2 crotonico. Más particularmente, el monómero de fórmula (II) es ácido acrílico.

5 Los monómeros de fórmula (III) de la presente invención se seleccionan, preferiblemente, entre el grupo constituido por acrilatos o metacrilatos de alquilo de C_{12} - C_{22} y más particularmente de C_{16} - C_{18} .

Los monómeros que constituyen los polímeros anfóteros de cadena grasa de la invención preferiblemente ya están neutralizados y/o cuaternizados.

10 La relación del número de cargas catiónicas/cargas aniónicas es preferiblemente igual a aproximadamente 1.

Los polímeros anfóteros de cadena grasa de acuerdo con la invención comprenden preferiblemente del 1 al 10% en moles del monómero que comprende una cadena grasa (monómero de fórmula (Ia), (Ib) o (III)), y preferiblemente del 1,5 al 6% en moles.

Los pesos moleculares medios en peso de los polímeros anfóteros de cadena grasa de acuerdo con la invención pueden variar de 500 a 50.000.000 y están comprendidos preferiblemente entre 10.000 y 5.000.000.

20 Los polímeros anfóteros de cadena grasa de acuerdo con la invención también pueden contener otros monómeros tales como monómeros no iónicos y en particular tales como acrilatos o metacrilatos de alquilo de C_1 - C_4 .

Polímeros anfóteros de cadena grasa de acuerdo con la invención se describen y se preparan por ejemplo en la solicitud de patente WO9844012.

25 Entre los polímeros anfóteros de cadena grasa de acuerdo con la invención, se prefieren los copolímeros de ácido acrílico/cloruro de (met)acrilamidopropil trimetil amonio/metacrilato de estearilo.

30 La composición de decoloración, de acuerdo con la invención, también puede contener otros adyuvantes utilizados convencionalmente en las composiciones para la decoloración del cabello.

Adyuvantes

35 Entre estos adyuvantes, pueden estar presentes agentes tensioactivos y seleccionarse de forma indiferente, en solitario o en mezcla, entre tensioactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos, zwitteriónicos y catiónicos.

Los tensioactivos adecuados para el empleo de la presente invención son particularmente los siguientes:

40 (i) *Tensioactivo(s) aniónico(s)*

Como ejemplo de tensioactivos aniónicos utilizables, en solitario o mezclados, en el marco de la presente invención, pueden mencionarse particularmente (lista no limitante) las sales (en particular sales alcalinas, particularmente de sodio, sales de amonio, sales de aminas, sales de aminoalcoholes o sales de magnesio) de los siguientes compuestos: alquilsulfatos, alquilétersulfatos, alquilamidoétersulfatos, alquilarilpoliétersulfatos, monoglicérido sulfatos; alquilsulfonatos, alquilfosfatos, alquilamidasulfonatos, alquilarilsulfonatos, α -olefina-sulfonatos, parafina-sulfonatos; alquil(C_6 - C_{24}) sulfosuccinatos, alquil(C_6 - C_{24}) étersulfosuccinatos, alquil(C_6 - C_{24}) amidasulfosuccinatos; alquil(C_6 - C_{24}) sulfoacetatos; acil(C_6 - C_{24}) sarcosinatos y acil(C_6 - C_{24}) glutamatos. También pueden utilizarse ésteres de alquil(C_6 - C_{24}) poliglicósidos carboxílicos tales como alquilglucósido citratos, alquilpoliglicósido tartrato y alquilpoliglicósido sulfosuccinatos, alquilsulfosuccinatos; acilisetionatos y N-acilauratos, comprendiendo el radical alquilo o acilo de todos estos diferentes compuestos preferiblemente de 12 a 20 átomos de carbono, y designando el radical arilo preferiblemente un grupo fenilo o bencilo. Entre los tensioactivos aniónicos también utilizables, también pueden mencionarse las sales de ácidos grasos tales como las sales de los ácidos oleico, ricinoleico, palmítico, esteárico, ácidos de aceite de coprah o de aceite de coprah hidrogenado; acil-lactilatos cuyo radical acilo comprende de 8 a 20 átomos de carbono. También pueden utilizarse los ácidos de alquil D galactósido urónicos y sus sales, los ácidos alquil (C_6 - C_{24}) éter carboxílicos polioxilalquilenados, ácidos alquil(C_6 - C_{24}) aril éter carboxílicos polioxilalquilenados, ácidos alquil(C_6 - C_{24}) amido éter carboxílicos polioxilalquilenados y sus sales, en particular las que comprenden de 2 a 50 grupos óxido de alquilenos en particular de etileno y sus mezclas.

60 (ii) *Tensioactivo(s) no iónico(s)*

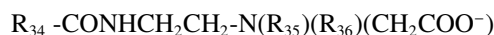
Los agentes tensioactivos no iónicos son, estos también, compuestos bien conocidos en sí mismos (véase particularmente a este respecto el documento "Handbook of Surfactants" de M.R. PORTER, ediciones Blackie & Son (Glasgow y Londres), 1991, págs. 116-178) y su naturaleza no reviste, en el marco de la presente invención, carácter crítico. De este modo, pueden seleccionarse particularmente entre (lista no limitante) alcoholes, alfa-dioles, alquilfenoles o ácidos grasos polietoxilados, polipropoxilados, que tienen una cadena grasa que comprende por ejemplo de 8 a

18 átomos de carbono, pudiendo el número de grupos de óxido de etileno u óxido de propileno variar particularmente entre 2 y 50. También pueden mencionarse los copolímeros de óxido de etileno y de propileno, los condensados de óxido de etileno y de propileno en alcoholes grasos; amidas grasas polietoxiladas que tienen preferiblemente de 2 a 30 moles de óxido de etileno, amidas grasas poligliceroladas que comprenden de media de 1 a 5 grupos glicerol y en particular de 1,5 a 4; aminas grasas polietoxiladas que tienen preferiblemente de 2 a 30 moles de óxido de etileno; ésteres de ácidos grasos de sorbitán oxietilenados que tienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno; ésteres de ácidos grasos de sacarosa, ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol, alquilpoliglicósidos, derivados de N-alquil glucamina, óxidos de aminas tales como óxidos de alquil(C₁₀-C₁₄) aminas u óxidos de N-acilaminopropil morfina. Se observará que los alquilpoliglicósidos constituyen tensioactivos no iónicos que entran particularmente bien en el marco de la presente invención.

(iii) *Tensioactivo(s) anfótero(s) o zwitteriónico(s)*

Los agentes tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos, cuya naturaleza no reviste, en el marco de la presente invención, carácter crítico, pueden ser particularmente (lista no limitante) derivados de aminas secundarias o terciarias alifáticas, en los que el radical alifático es una cadena lineal o ramificada que comprende de 8 a 18 átomos de carbono y que contiene al menos un grupo aniónico hidrosolubilizante (por ejemplo carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato); también pueden mencionarse alquil(C₈-C₂₀)betaínas, sulfobetaínas, alquil(C₈-C₂₀)amidoalquil(C₁-C₆) betaínas o alquil(C₈-C₂₀)amidoalquil(C₁-C₆)sulfobetaínas.

Entre los derivados de aminas, pueden mencionarse los productos comercializados con la denominación MIRANOL, tales como los descritos en las patentes US-2 528 378 y US-2 781 354 y clasificados en el diccionario CTFA, 3ª edición, 1982, con las denominaciones Amphocarboxyglycinates y Amphocarboxypropionates de estructuras respectivas:



en la que:

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



en la que:

B representa -CH₂CH₂OX', C representa -(CH₂)_z-Y', con z = 1 ó 2,

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

Y' designa -COOH o el radical -CH₂-CHOH-SO₃H

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

Estos compuestos se clasifican en el diccionario CTFA, 5ª edición, 1993, con las denominaciones Disodium Coamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

Como ejemplo pueden mencionarse el cocoanfodiacetato comercializado con la denominación comercial "MIRANOL® C2M concentré", por la compañía RHODIA CHIMIE.

(iv) *Tensioactivos catiónicos*

Entre los tensioactivos catiónicos pueden mencionarse en particular (lista no limitante): sales de aminas grasas primarias, secundarias o terciarias, opcionalmente polioxilalquiladas; sales de amonio cuaternario tales como cloruros o bromuros de tetraalquilamonio, de alquilamidoalquiltrialquilamonio, de trialquilbencilamonio, de trialquilhidroxialquilamonio o de alquilpiridinio; derivados de imidazolina; u óxidos de aminas de carácter catiónico.

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

Otros adyuvantes también pueden estar presentes y entre estos, polímeros acondicionadores no iónicos, aniónicos, anfóteros, zwitteriónicos y catiónicos o sus mezclas, y preferiblemente polímeros sustantivos catiónicos o anfóteros.

El carácter sustantivo (es decir la aptitud para depositarse sobre el cabello) de los polímeros utilizados de acuerdo con la invención se determina convencionalmente por medio del test descrito por Richard J. Crawford, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1980, 31 - (5) - páginas 273 a 278 (revelación mediante colorante Acid Red 80).

Polímeros sustantivos catiónicos

En la presente invención, la expresión "polímero catiónico" designa cualquier polímero que contiene grupos catiónicos y/o grupos ionizables a grupos catiónicos.

Los polímeros catiónicos utilizables de acuerdo con la presente invención pueden seleccionarse entre todos los ya conocidos por sí mismos por mejorar las propiedades cosméticas del cabello, es decir particularmente los descritos en la solicitud de patente EP-A-337 354 y en las patentes francesas FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2470 596 y 2 519 863.

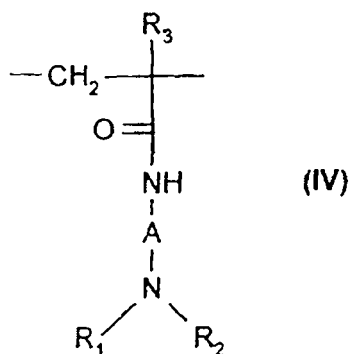
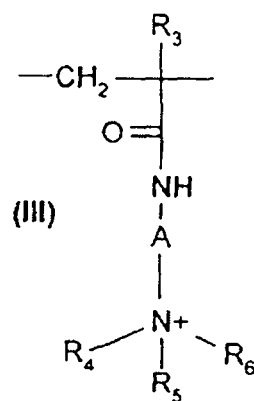
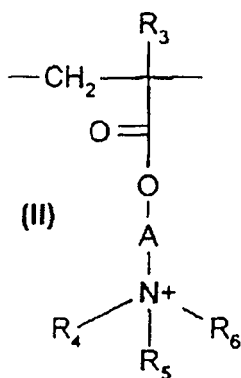
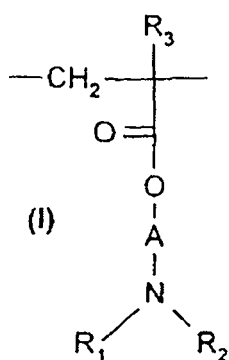
Los polímeros catiónicos preferidos se seleccionan entre los que contienen motivos que comprenden grupos amina primaria, secundaria, terciaria y/o cuaternaria que pueden formar parte de la cadena principal del polímero o estar en un sustituyente lateral directamente unido a ésta.

Los polímeros catiónicos utilizados tienen generalmente una masa molecular media en número comprendida entre 500 y 5×10^6 aproximadamente, y preferiblemente comprendida entre 10^3 y 3×10^6 aproximadamente.

Entre los polímeros catiónicos, pueden mencionarse más particularmente los polímeros de tipo poliamina, poliaminoamida y poliamonio cuaternario.

Estos son productos conocidos. Se describen particularmente en las patentes francesas N° 2 505 348 ó 2 542 997. Entre dichos polímeros, pueden mencionarse:

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



ES 2 316 465 T3

en las que:

R₃, iguales o diferentes, designan un átomo de hidrógeno o un radical CH₃;

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

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

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

15 X designa un anión derivado de un ácido mineral u orgánico tal como un anión metosulfato o un halogenuro tal como cloruro o bromuro.

Los polímeros de la familia (1) pueden contener además uno o más motivos que derivan de comonomeros que pueden seleccionarse entre la familia de las acrilamidas, metacrilamidas, diacetonas acrilamidas, acrilamidas y metacrilamidas sustituidas en nitrógeno por alquilo inferiores (C₁-C₄), ácidos acrílicos o metacrílicos o sus ésteres, vinil-lactamas tales como vinilpirrolidona o vinilcaprolactama, ésteres vinílicos.

De este modo, entre estos polímeros de la familia (1), pueden mencionarse:

25 - los copolímeros de acrilamida y de dimetilaminoetil metacrilato cuaternizado con sulfato de dimetilo o con un halogenuro de dimetilo, tal como el comercializado con la denominación HERCOFLOC por la compañía HERCULES,

- los copolímeros de acrilamida y de cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio descritos por ejemplo en la solicitud de patente EP-A-080976 y comercializados con la denominación BINA QUAT P 100 por la compañía CIBA GEIGY,

30 - el copolímero de acrilamida y de metosulfato de metacrililoiloxietiltrimetilamonio comercializado con la denominación RETEN por la compañía HERCULES,

35 - los copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato o metacrilato de dialquilaminoalquilo cuaternizados o no, tales como los productos comercializados con la denominación "GAFQUAT" por la compañía ISP como por ejemplo "GAFQUAT 734" o "GAFQUAT 755" o bien los productos denominados "COPOLYMER 845, 958 y 937". Estos polímeros se describen con detalle en las patentes francesas 2.077.143 y 2.393.573,

40 - los terpolímeros de metacrilato de dimetil amino etilo/vinilcaprolactama/vinilpirrolidona tal como el producto comercializado con la denominación GAFFIX VC 713 por la compañía ISP,

- los copolímeros de vinilpirrolidona/metacrilamidopropil dimetilamina comercializados particularmente con la denominación STYLEZE CC 10 por ISP,

45 - y los copolímeros de vinilpirrolidona/metacrilamida de dimetilaminopropilo cuaternizados tal como el producto comercializado con la denominación "GAFQUAT HS 100" por la compañía ISP.

(2) Los derivados de éteres de celulosa que comprenden grupos amonio cuaternario descritos en la patente francesa 1 492 597, y en particular los polímeros comercializados con las denominaciones "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) o "LR" (LR 400, LR 30M) por la compañía Union Carbide Corporation. Estos polímeros también se definen en el diccionario CTFA como amonios cuaternarios de hidroxietilcelulosa que han reaccionado con un epóxido sustituido por un grupo trimetilamonio.

55 (3) Los derivados de celulosa catiónicos tales como los copolímeros de celulosa o los derivados de celulosa injertados con un monómero hidrosoluble de amonio cuaternario, y descritos particularmente en la patente US 4 131 576, tales como las hidroxialquil celulosas, como hidroximetil-, hidroxietil- o hidroxipropil celulosas injertadas particularmente con una sal de metacrililoetil trimetilamonio, de metacrilimidopropil trimetilamonio, de dimetil-dialilamonio.

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

(4) Los polisacáridos catiónicos descritos más particularmente en las patentes US 3 589 578 y 4 031 307 tal como las gomas de guar que contienen grupos catiónicos trialkilamonio. Se utilizan por ejemplo gomas de guar modificadas con una sal (por ejemplo cloruro) de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio.

65 Dichos productos se comercializan particularmente con las denominaciones comerciales JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 o JAGUAR C162 por la compañía MEYHALL.

(5) Los polímeros constituidos por motivos piperazínico y por radicales divalentes alqueno o hidroxialqueno de cadenas rectas o ramificadas, opcionalmente interrumpidas por átomos de oxígeno, de azufre, de nitrógeno o por anillos aromáticos o heterocíclicos, así como los productos de oxidación y/o de cuaternización de estos polímeros. Dichos polímeros se describen particularmente en las patentes francesas 2.162.025 y 2.280.361.

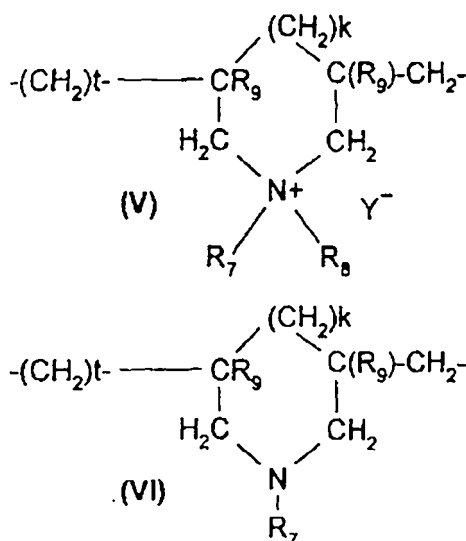
(6) Las poliaminoamidas solubles en agua preparadas en particular mediante policondensación de un compuesto ácido con una poliamina; estas poliaminoamidas pueden estar reticuladas con una epihalohidrina, un diepóxido, un dianhídrido, un dianhídrido no saturado, un derivado bis-insaturado, una bis-halohidrina, un bis-acetidinio, una bis-haloacildiamina, un bis-halogenuro de alquilo o también con un oligómero resultante de la reacción de un compuesto bifuncional reactivo frente a una bis halohidrina, a un bis-acetidinio, a una bis-haloacildiamina, a un bis-halogenuro de alquilo, a una epihalohidrina, a un diepóxido o a un derivado bis-insaturado; utilizándose el agente reticulante en proporciones que varían entre 0,025 y 0,35 moles por grupo amina de la poliaminoamida; estas poliaminoamidas pueden estar alcoiladas o, si comprenden una o más funciones aminas terciarias, cuaternizadas. Dichos polímeros de describen particularmente en las patentes francesas 2.252.840 y 2.368.508.

(7) Los derivados de poliaminoamidas resultantes de la condensación de polialcoilen poliaminas con ácidos policarboxílicos seguida de una alcoilación con agentes bifuncionales. Pueden mencionarse por ejemplo los polímeros de ácido adípico-diacoilaminohidroxicolcoildialcoilen triamina en los que el radical alcoilo comprende de 1 a 4 átomos de carbono y designa preferiblemente metilo, etilo, propilo. Dichos polímeros se describen particularmente en la patente francesa 1.583.363. Entre estos derivados, pueden mencionarse más particularmente los polímeros de ácido adípico/dimetilaminohidroxipropilidietilen triamina comercializados con la denominación "Cartaretine F, F4 o F8" por la compañía Sandoz.

(8) Los polímeros obtenidos mediante reacción de una polialquilen poliamina que comprende dos grupos amina primaria y al menos un grupo amina secundaria con un ácido dicarboxílico seleccionado entre ácido diglicólico y los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono. Estando la relación molar entre la polialquilen polilamina y el ácido dicarboxílico comprendida entre 0,8:1 y 1,4:1; haciendo a la poliaminoamida que resulta de esto reaccionar con epíclorhidrina a una relación molar de epíclorhidrina con respecto al grupo amina secundaria de la poliaminoamida comprendida entre 0,5:1 y 1,8:1. Dichos polímeros se describen particularmente en las patentes de estados unidos 3.227.615 y 2.961.347.

Polímeros de este tipo se comercializan en particular con la denominación “Hercosett 57” por la compañía Hercules Inc. o bien con la denominación “PD 170” o “Delsette 101” por la compañía Hercules en el caso del copolímero de ácido adípico/epoxipropil/dietilen-triamina.

(9) Los ciclopolímeros de alquil dialil amina o de dialquil dialil amonio tales como los homopolímeros o copolímeros que comprenden como constituyente principal de la cadena motivos que responden a las fórmulas (V) o (VD):



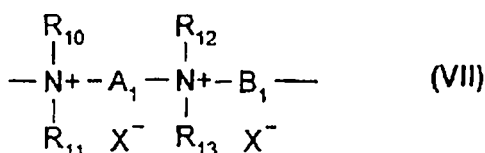
fórmulas en las que k y t son iguales a 0 ó 1, siendo la suma k + t igual a 1; R₉ designa un átomo de hidrógeno o un radical metilo; R₇ y R₈, independientemente uno de otro, designan un grupo alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo en el que el grupo alquilo tiene preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amidoalquilo inferior (C₁-C₄), o R₇ y R₈ pueden designar junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, grupos heterocíclicos, tales como piperidinilo o morfolinilo; R₇ y R₈ independientemente uno de otro designan

ES 2 316 465 T3

preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; Y^- es un anión tal como bromuro, cloruro, acetato, borato, citrato, tartrato, bisulfato, bisulfito, sulfato, fosfato. Estos polímeros se describen particularmente en la patente francesa 2.080.759 y en su certificado de adición 2.190.406.

Entre los polímeros definidos anteriormente, pueden mencionarse más particularmente el homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio comercializado con la denominación "Merquat 100" por la compañía Calgon (y sus homólogos de poca masa molecular media en peso) y los copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y de acrilamida comercializados con la denominación "MERQUAT 550".

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



fórmula (VII) en la que:

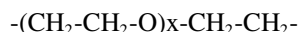
R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} , iguales o diferentes, representan radicales alifáticos, alicíclicos, o arilalifáticos que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o radicales hidroxialquilalifáticos inferiores, o bien R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} , juntos o por separado, constituyen con los átomos de nitrógeno a los que están unidos heterociclos que contienen opcionalmente un segundo heteroátomo diferente de nitrógeno o bien R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} representan un radical alquilo de C_1 - C_6 lineal o ramificado sustituido por un grupo nitrilo, éster, acilo, amida o $-\text{CO}-\text{O}-R_{14}-D$ o $-\text{CO}-\text{NH}-R_{14}-D$ donde R_{14} es un alquileo y D un grupo amonio cuaternario;

A_1 y B_1 representan grupos polimetilénicos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono que pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, y que pueden contener, unidos a o intercalados en la cadena principal, uno o más anillos aromáticos, o uno o más átomos de oxígeno, de azufre o grupos sulfóxido, sulfona, disulfuro, amino, alquilamino, hidroxilo, amonio cuaternario, ureido, amida o éster, y

X^- designa un anión derivado de un ácido mineral u orgánico;

- A_1 , R_{10} y R_{12} pueden formar con los dos átomos de nitrógeno a los que están unidos un anillo piperazínico; además si A_1 designa un radical alquileo o hidroxialquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado, B_1 también puede designar un grupo $-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-D-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$ en el que D designa:

a) un resto de glicol de fórmula $-\text{O}-Z-\text{O}-$, donde Z designa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado o un grupo que responde a una de las fórmulas siguientes:



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

b) un resto de diamina bis-secundaria tal como un derivado de piperazina;

c) un resto de diamina bis-primaria de fórmula: $-\text{NH}-Y-\text{NH}-$, donde Y designa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, o bien el radical bivalente



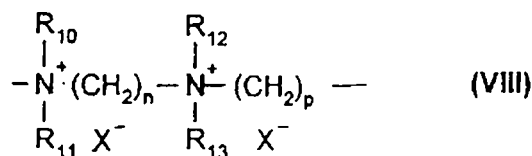
d) un grupo ureileno de fórmula: $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$.

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

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

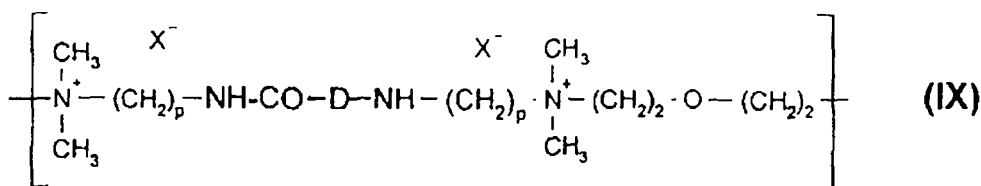
Polímeros de este tipo se describen particularmente en las patentes francesas 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 y 2.413.907 y las patentes US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 y 4.027.020.

Pueden utilizarse más particularmente polímeros que están constituidos por motivos recurrentes que responden a la fórmula (VIII) siguiente:



en la que R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} iguales o diferentes, designan un radical alquilo o hidroxialquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente, n y p son números enteros que varían entre 2 y 20 aproximadamente y X^- es un anión derivado de un ácido mineral u orgánico.

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



en la que p designa un número entero que varía entre 1 y 6 aproximadamente, D puede ser cero o puede representar un grupo $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$ en el que r designa un número igual a 4 o a 7, X^- es un anión;

Dichos polímeros pueden prepararse de acuerdo con los procedimientos descritos en las patentes U.S.A. Nº 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Estos se describen particularmente en la solicitud de patente EP-A-122 324.

Entre estos, pueden mencionarse por ejemplo, los productos "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" y "Mirapol 175" comercializados por la compañía Miranol.

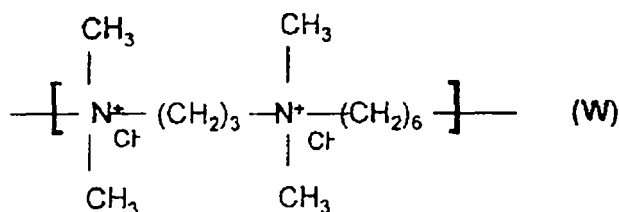
(12) Los polímeros cuaternarios de vinilpirrolidona y de vinilimidazol tales como por ejemplo los productos comercializados con las denominaciones Luviquat FC 905, FC 550 y FC 370 por la compañía B.A.S.F.

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

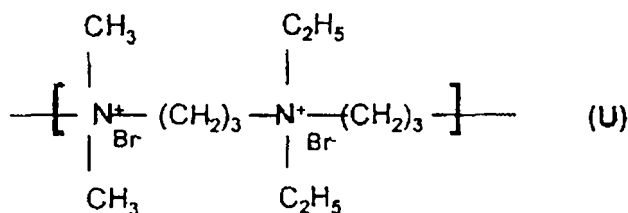
(14) Los polímeros reticulados de sales de metacrililoiloxialquil(C_1-C_4) trialquil(C_1-C_4)amonio tales como los polímeros obtenidos por homopolimerización de dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado con cloruro de metilo, o por copolimerización de acrilamida con dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado con cloruro de metilo, estando la homopolimerización seguida de una reticulación con un compuesto con insaturación olefínica, en particular metilen bis acrilamida. Puede utilizarse más particularmente un copolímero reticulado de acrilamida/cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio (20/80 en peso) en forma de dispersión que contiene el 50% en peso de dicho copolímero en aceite mineral. Esta dispersión se comercializa con el nombre "SALCARE® SC 92" por la compañía ALLIED COLLOIDS. También puede utilizarse un homopolímero reticulado de cloruro de metacrililoiloxietil trimetilamonio que contiene aproximadamente el 50% en peso del homopolímero en aceite mineral o en un éster líquido. Estas dispersiones se comercializan con los nombres "SALCARE® SC 95" y "SALCARE® SC 96" por la compañía ALLIED COLLOIDS.

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

Entre todos los polímeros catiónicos que pueden utilizarse en el marco de la presente invención, se prefiere emplear polímeros de las familias (1), (9), (10), (11) y (14) y aún más preferiblemente los polímeros con motivos recurrentes de fórmulas (W) y (U) siguientes:



y particularmente aquellos cuyo peso molecular, determinado mediante cromatografía de permeación en gel, está comprendido entre 9500 y 9900;



y particularmente aquellos cuyo peso molecular, determinado mediante cromatografía de permeación en gel, es de aproximadamente 1200.

La concentración de polímero sustantivo catiónico en la composición de acuerdo con la presente invención puede variar entre el 0,01 y el 10% en peso con respecto al peso total de la composición, preferiblemente entre el 0,05 y el 5% y aún más preferiblemente entre el 0,1 y el 3%.

Polímeros sustantivos anfóteros

Los polímeros anfóteros utilizables de acuerdo con la presente invención pueden seleccionarse entre los polímeros que comprenden motivos K y M repartidos estadísticamente en la cadena del polímero, donde K designa un motivo que deriva de un monómero que comprende al menos un átomo de nitrógeno básico y M designa un motivo que deriva de un monómero ácido que comprende uno o más grupos carboxílicos o sulfónicos, o bien K y M pueden designar grupos que derivan de monómeros zwitteriónicos de carboxibetaínas o de sulfobetaínas;

K y M también pueden designar una cadena de polímero catiónico que comprende grupos amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria, en la que al menos uno de los grupos amina tiene un grupo carboxílico o sulfónico unido por medio de un radical hidrocarbonado, o bien K y M forman parte de una cadena de un polímero con motivo etilen α,β -dicarboxílico del que uno de los grupos carboxílicos se ha hecho reaccionar con una poliamina que comprende uno o más grupos amina primaria o secundaria.

Los polímeros anfóteros que responden a la definición dada anteriormente más particularmente preferidos se seleccionan entre los siguientes polímeros:

(1) Los polímeros que resultan de la copolimerización de un monómero derivado de un compuesto vinílico que tiene un grupo carboxílico tal como más particularmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido alfa-cloracrílico y de un monómero básico derivado de un compuesto vinílico sustituido que contiene al menos un átomo básico tal como más particularmente dialquilaminoalquilmetacrilato y acrilato, dialquilaminoalquilmetacrilamida y acrilamida. Dichos compuestos se describen en la patente de estados unidos N° 3 836 537. También puede mencionarse el copolímero de acrilato de sodio/cloruro de acrilamidopropil trimetil amonio comercializado con la denominación POLYQUART KE 3033 por la compañía HENKEL.

El compuesto vinílico también puede ser una sal de dialquidialilamonio tal como cloruro de dimetildialilamonio. Los copolímeros de ácido acrílico y de este último monómero se proponen con las denominaciones MERQUAT 280, MERQUAT 295 y MERQUAT PLUS 3330 por la compañía CALGON.

(2) Los polímeros que comprenden motivos que derivan:

a) de al menos un monómero seleccionado entre acrilamidas o metacrilamidas sustituidas en el nitrógeno por un radical alquilo,

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

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

Las acrilamidas o metacrilamidas N-sustituidas más particularmente preferidas de acuerdo con la invención son los grupos cuyos radicales alquilo contienen de 2 a 12 átomos de carbono y más particularmente N-etilacrilamida, N-terciobutil-acrilamida, N-terciooctil-acrilamida, N-octilacrilamida, N-decilacrilamida, N-dodecilacrilamida así como las metacrilamidas correspondientes.

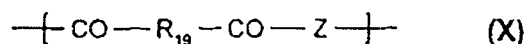
Los comonómeros ácidos se seleccionan más particularmente entre los ácidos acrílico, metacrílico, crotónico, itacónico, maleico, fumárico así como los monoésteres de alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono de los ácidos o de los anhídridos maleico o fumárico.

ES 2 316 465 T3

Los comonómeros básicos preferidos son metacrilatos de aminoetilo, de butil aminoetilo, de N,N'-dimetilaminoetilo, de N-tercio-butilaminoetilo.

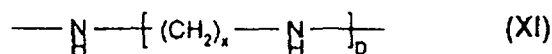
Se utilizan particularmente los copolímeros cuya denominación CTFA (4ª Ed., 1991) es Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tales como los productos comercializados con la denominación AMPHOMER o LOVOCRYL 47 por la compañía NATIONAL STARCH.

(3) Las poliaminoamidas reticuladas y alcoiladas parcial o totalmente que derivan de poliaminoamidas de fórmula general:



en la que R_{19} representa un radical divalente derivado de un ácido dicarboxílico saturado, de un ácido alifático mono o dicarboxílico con doble enlace etilénico, de un éster de un alcohol inferior que tiene de 1 a 6 átomos de carbono de estos ácidos o de un radical que deriva de la adición de uno cualquiera de dichos ácidos con una amina bis primaria o bis secundaria, y Z designa un radical de una polialquilen-poliamina bis-primaria, mono o bis-secundaria y preferiblemente representa:

a) en las proporciones del 60 al 100% en moles, el radical



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

derivando este radical de dietilen triamina, de trietilen tetraamina o de dipropilen triamina;

b) en las proporciones del 0 al 40% en moles el radical (XI) anterior, en el que $x = 2$ y $p = 1$ y que deriva de etilendiamina, o el radical que deriva de piperazina:

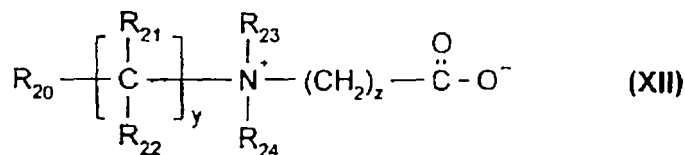


c) en las proporciones del 0 al 20% en moles el radical $\text{---NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH} \text{---}$ que deriva de hexametilendiamina, estando estas poliaminoaminas reticuladas mediante adición de un agente reticulante bifuncional seleccionado entre epihalohidrinatas, diepóxidos, dianhídridos, derivados bis insaturados, por medio de 0,025 a 0,35 moles de agente reticulante por grupo amina de la poliaminoamida y alcoilados por acción de ácido acrílico, de ácido cloroacético o de una alcano sultona o de sus sales.

Los ácidos carboxílicos saturados se seleccionan preferiblemente entre los ácidos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono tales como ácido adípico, trimetil-2,2,4-adípico y trimetil-2,4,4-adípico, tereftálico, ácidos con doble enlace etilénico como por ejemplo los ácidos acrílico, metacrílico, itacónico.

Las alcano sultonas utilizadas en la alcoilación son preferiblemente propano o butano sultona, las sales de los agentes de alcoilación son preferiblemente sales de sodio o de potasio.

(4) Los polímeros que comprenden motivos zwitteriónicos de fórmula:

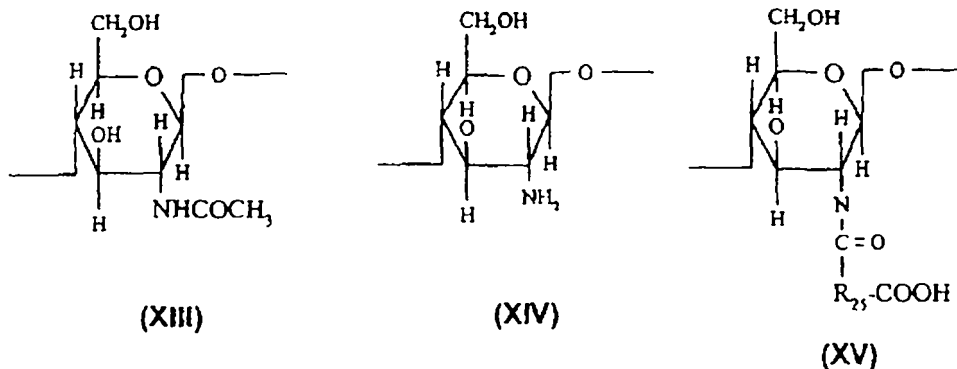


en la que R_{20} designa un grupo insaturado polimerizable tal como un grupo acrilato, metacrilato, acrilamida o metacrilamida, y y y z representan un número entero de 1 a 3, R_{21} y R_{22} representan un átomo de hidrógeno, metilo, etilo o propilo, R_{23} y R_{24} representan un átomo de hidrógeno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

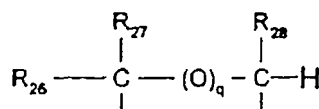
Los polímeros que comprenden dichas unidades también pueden comprender motivos derivados de monómeros no zwitteriónicos tales como acrilato o metacrilato de dimetil o dietilaminoetilo o alquil acrilatos o metacrilatos, acrilamidas o metacrilamidas o acetato de vinilo.

Como ejemplo, puede mencionarse el copolímero de metacrilato de butilo/metacrilato de dimetilcarboximetilamino-etilo tal como el producto comercializado con la denominación DIAFORMER Z301 por la compañía SANDOZ.

(5) los polímeros derivados de quitosana que comprenden motivos monómeros que responden a las fórmulas (XIII), (XIV), (XV) siguientes:



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



en la que q designa cero o 1;

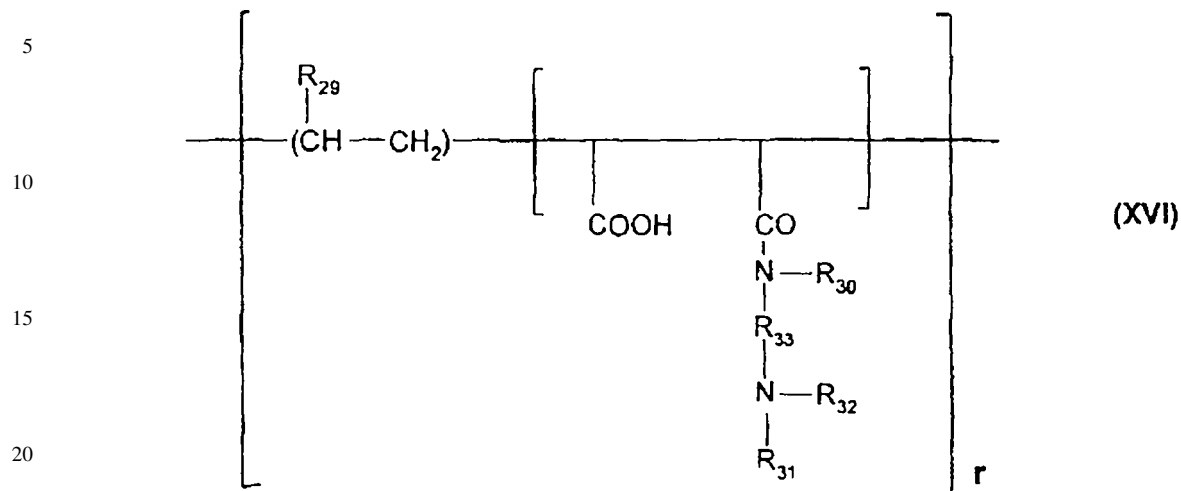
si $q = 0$, R_{26} , R_{27} y R_{28} , iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un resto metilo, hidroxilo, acetoxi o amino, un resto monoalcoilamina o un resto dialcoilamina opcionalmente interrumpidas por uno o más átomos de nitrógeno y/o opcionalmente sustituidas por uno o más grupos amina, hidroxilo, carboxilo, alcoilto, sulfónico, un resto alcoilto cuyo grupo alcoilto tiene un resto amino, siendo en este caso al menos uno de los radicales R_{26} , R_{27} y R_{28} un átomo de hidrógeno;

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

Polímeros de este tipo más particularmente preferidos comprenden del 0 al 20% en peso de motivos (XIII), del 40 al 50% en peso de motivos (XIV), y del 40 al 50% en peso de motivos (XV) en el que R_{25} designa el radical $-CH_2-CH_2-$;

(6) Los polímeros derivados de la N-carboxialquilación de quitosana como N-carboximetil quitosana o N-carboxibutil quitosana comercializado con la denominación "EVALSAN" por la compañía JAN DEKKER.

(7) Los polímeros que responden a la fórmula general (XI) tales como los descritos por ejemplo en la patente francesa 1 400 366:



25 en la que R_{29} representa un átomo de hidrógeno, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, fenilo, R_{30} designa hidrógeno o un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo, R_{31} designa hidrógeno o un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo, R_{32} designa un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo o un radical que responde a la fórmula: $-\text{R}_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})_2$, representando R_{33} un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, teniendo R_{31} los significados mencionados anteriormente,

30 así como los homólogos superiores de estos radicales y que contienen hasta 6 átomos de carbono;

r es tal que el peso molecular está comprendido entre 500 y 6.000.000 y preferiblemente entre 1.000 y 1.000.000.

(8) Polímeros anfóteros de tipo -D-X-D-X- seleccionados entre:

35 a) los polímeros obtenidos mediante acción de ácido cloroacético o cloroacetato de sodio en los compuestos que comprenden al menos un motivo de fórmula:



40 donde D designa un radical



50 y X designa el símbolo E o E', E o E' iguales o diferentes designan un radical bivalente que es un radical alquileo de cadena recta o ramificada que comprende hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal no sustituida o sustituida por grupos hidroxilo y que puede comprender además átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre, 1 a 3 anillos aromáticos y/o heterocíclicos; estando los átomos de oxígeno, de nitrógeno y de azufre presentes en forma de grupos éter, tioéter, sulfóxido, sulfona, sulfonio, alquilamina, alquenilamina, de los grupos hidroxilo, bencilamina, óxido de amina, amonio cuaternario, amida, imida, alcohol, éster y/o uretano;

55 b) los polímeros de fórmula:



60 donde D designa un radical



y X designa el símbolo E o E' y al menos una vez E'; teniendo E el significado indicado anteriormente y E' es un radical bivalente que es un radical alquileo de cadena recta o ramificada que tiene hasta 7 átomos de carbono en la

cadena principal, sustituido o no por uno o más radicales hidroxilo y que comprende uno o más átomos de nitrógeno, estando el átomo de nitrógeno sustituido por una cadena alquilo interrumpida opcionalmente por un átomo de oxígeno y que comprende obligatoriamente una o más funciones carboxilo o una o más funciones hidroxilo y betainizadas mediante reacción con ácido cloroacético o cloroacetato de sosa.

(9) Los copolímeros de alquil(C_1-C_5)viniléter/anhídrido maleico modificado parcialmente mediante semiamidificación con una N,N-dialquilaminoalquilamina tal como N,N-dimetilaminopropilamina o mediante semiesterificación con una N,N-dialcanolamina. Estos copolímeros también pueden comprender otros comonómeros vinílicos tales como vinilcaprolactama.

Los polímeros anfóteros particularmente preferidos de acuerdo con la invención son los de la familia (1).

De acuerdo con la invención, el o los polímeros sustantivos anfóteros pueden representar del 0,01% al 10% en peso, preferiblemente del 0,05% al 5% en peso, y aún más preferiblemente del 0,1% al 3% en peso, del peso total de la composición.

Otros adyuvantes, tales como agentes de penetración, agentes secuestradores, perfumes, agentes dispersantes, siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, agentes formadores de película, cerámicas, agentes conservantes, agentes opacificantes, aceites minerales o vegetales, ceras, vitaminas, también pueden estar presentes en la composición de decoloración de acuerdo con la invención.

Por supuesto, el especialista en la técnica se encargará de seleccionar este o estos posibles compuestos complementarios de modo que las propiedades ventajosas unidas intrínsecamente a la composición de decoloración de acuerdo con la invención, no se alteren o no se alteren sustancialmente por la o las adiciones previstas.

La composición de acuerdo con la invención, puede presentarse en diversas formas, tales como en forma de soluciones, de emulsiones, de cremas, de geles, opcionalmente presurizados en forma de espumas, o en cualquier otra forma apropiada para realizar una decoloración de las fibras de queratina y particularmente del cabello humano.

La composición puede obtenerse mediante mezcla extemporánea en el momento del empleo, (a) de una composición anhidra que contiene al menos un sistema decolorante tal como se ha definido anteriormente, y de una composición acuosa a pH ácido, o (b) de dos composiciones acuosas de las que una contiene al menos un ácido sulfínico o una de sus sales a pH ácido o alcalino, la otra al menos un ácido alfa-oxocarboxílico o una de sus sales a pH ácido, o (c) de una composición anhidra que contiene al menos un ácido sulfínico o una de sus sales y de una composición acuosa que contiene al menos un ácido alfa-oxocarboxílico o una de sus sales a pH ácido, o (d) de una composición anhidra que contiene al menos un ácido alfa-oxocarboxílico o una de sus sales y de una composición acuosa que contiene al menos un ácido sulfínico o una de sus sales a pH ácido o alcalino.

Preferiblemente, de acuerdo con la presente invención, la composición de decoloración a pH ácido se obtiene mediante mezcla extemporánea en el momento del empleo, de dos composiciones acuosas, de las que una contiene al menos un ácido sulfínico o una de sus sales a pH ácido o alcalino, y la otra al menos un ácido alfa-oxocarboxílico o una de sus sales a pH ácido.

Aún más particularmente, de acuerdo con la presente invención, la composición de decoloración a pH ácido se obtiene mediante mezcla extemporánea en el momento del empleo, de dos composiciones acuosas, de las que una contiene al menos hidroximetanosulfonato de sodio a pH alcalino, y la otra al menos ácido alfa-cetoglutarico a pH ácido.

De acuerdo con el procedimiento de decoloración, se aplica sobre las fibras teñidas, a una temperatura de aplicación comprendida entre la temperatura ambiente y 80°C, al menos una composición de decoloración tal como se ha definido anteriormente, durante un tiempo suficiente para degradar parcial o totalmente la coloración resultante del tinte oxidante o no oxidante de las fibras de queratina. A continuación se aclaran las fibras u opcionalmente se lavan con champú, se aclaran de nuevo y después se secan. De forma consecutiva al aclarado después del lavado con champú y preferiblemente, se realiza una etapa de neutralización del reductor que pueda quedar aplicando sobre las fibras una composición acuosa de peróxido de hidrógeno. A continuación se aclaran las fibras, se lavan con champú, se aclaran de nuevo y después se secan.

La temperatura de aplicación está comprendida preferiblemente entre la temperatura ambiente y 60°C y aún más preferiblemente entre 35°C y 50°C.

El tiempo suficiente para el desarrollo de la decoloración de fibras de queratina está comprendido generalmente entre 1 y 60 minutos y aún más exactamente entre 5 y 30 minutos.

Los siguientes ejemplos son para ilustrar la invención sin, no obstante, limitar su alcance.

En estos ejemplos, se han evaluado el resultado de la decoloración de acuerdo con la invención midiendo la decoloración ΔE del cabello con ayuda de un colorímetro MINOLTA CM 2002 en el sistema internacional CIE $L^*a^*b^*$.

ES 2 316 465 T3

De acuerdo con este sistema, cuanto mayor sea el valor de L, más claro o poco intenso es el color. A la inversa, cuanto más bajo es el valor de L, más oscuro o muy intenso es el color [$L^* = 0$ es negro; $L^* = 100$ es blanco].

a^* y b^* indican dos ejes de colores,

a^* indica el eje de color verde/rojo ($+a^*$ es rojo, $-a^*$ es verde) y

b^* el eje de color azul/amarillo ($+b^*$ es amarillo y $-b^*$ es azul).

Valores cercanos a cero para a^* y b^* corresponden a matices grises.

La decoloración ΔE se calcula aplicando la siguiente ecuación:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

En esta ecuación, ΔE representa la diferencia de color entre dos mechones, (en el presente caso la decoloración), L^* , a^* y b^* representan respectivamente las mediciones del mechón decolorado, representando L_0^* , a_0^* y b_0^* respectivamente las mediciones del mechón teñido.

Cuanto mayor sea el valor de ΔE , mayor es la diferencia de color entre los dos mechones y, en el presente caso, mayor es la decoloración.

Ejemplo 1

Previamente se han teñido mechones de cabello con un tinte de oxidación disponible en el mercado MOVIDA 45, castaño oscuro.

A continuación se decoloran mediante inmersión durante 20 minutos en soluciones de los siguientes ejemplos a razón de 10 g de solución por 1 g de cabello tratado. Después del aclarado con agua, lavado con champú y secado, se leyeron con el colorímetro.

[A] Se compararon las decoloraciones obtenidas a partir de una solución acuosa (3) que contiene la asociación de acuerdo con la invención con dos soluciones acuosas (1), (2), que contienen cada una el compuesto de la técnica anterior a la concentración molar a la que está presente en la asociación de acuerdo con la invención.

(1) 0,0552% en moles de hidroximetanosulfonato de sodio di-hidrato, [8,5% en peso]

(2) 0,0068% en moles de ácido alfa-cetoglutarico [1% en peso]

(3) 0,0552% en moles de hidroximetanosulfonato de sodio di-hidrato, [8,5% en peso] + 0,0068% en moles de ácido alfa-cetoglutarico [1% en peso],

conteniendo cada una de estas soluciones además el 0,25% en peso de un mismo tensioactivo (olefina sulfonato de sodio) y habiéndose ajustado antes del empleo a pH 2,7 con ácido ortofosfórico y/o monoetanolamina.

En una media de tres mechones teñidos, los resultados fueron los siguientes:

Solución	1	2	3
ΔE Media	4,8	2,1	11,4
Desviación típica	1,5	1,2	1,7

Los resultados muestran que la solución (3) que corresponde a la asociación de acuerdo con la invención es muy superior en decoloración (11,4) a la suma aritmética de las decoloraciones de cada uno de los compuestos de la asociación presentada ($4,8 + 2,1 = 6,9$).

[B] Se compararon las decoloraciones obtenidas a partir de una solución acuosa (3) que contiene la asociación de acuerdo con la invención con dos soluciones acuosas (5), (6), que contienen cada una el compuesto de la técnica anterior a la concentración molar de los dos compuestos presentes en la asociación de acuerdo con la invención.

ES 2 316 465 T3

(5) 0,062% en moles (0,0552 + 0,0068% en moles) de hidroximetanosulfonato de sodio dihidrato, [9,56% en peso]

(6) 0,062% en moles (0,0552 + 0,0068% en moles) de ácido alfa-cetoglutarico [9,055% en peso]

5 (3) 0,0552% en moles de hidroximetanosulfonato de sodio di-hidrato, [8,5% en peso] + 0,0068% en moles de ácido alfa-cetoglutarico [1% en peso],

conteniendo cada una de estas soluciones además el 0,25% en peso de un mismo tensioactivo (olefina sulfonato de sodio) y habiéndose ajustado antes del empleo a pH 2,7 con ácido ortofosfórico y/o monoetanolamina.

10

En una media de tres mechones teñidos, los resultados fueron los siguientes:

15

Solución	5	6	3
ΔE Media	8,8	0,9	11,4
Desviación típica	0,5	1,0	1,7

20

Los resultados muestran que la solución (3) que corresponde a la asociación de acuerdo con la invención *es sinérgica en decoloración* ya que la decoloración que conlleva esta asociación ($\Delta E = 11,4$) es muy superior a la decoloración producida por cada una de las soluciones [(5) $\Delta E = 8,8$] y [(6) $\Delta E = 0,9$] de la técnica anterior que contienen respectivamente cada una, hidroximetanosulfonato de sodio di-hidrato para la solución (5) y ácido alfa-cetoglutarico para la solución (6) a la concentración molar total de estos dos compuestos presentes en la asociación.

25

Ejemplo 2

30

Previamente se han teñido mechones de cabello con un tinte de oxidación disponible en el mercado MOVIDA 45, castaño oscuro, siguiendo un protocolo idéntico al del ejemplo 1.

35

Se comparó la solución acuosa (3) del ejemplo 1 que contiene una asociación de acuerdo con la invención con una solución acuosa (4) que contiene una asociación de la técnica anterior:

(4) 0,00552% en moles de ácido ascórbico [9,715% en peso], + 0,0068% en moles de ácido alfa-cetoglutarico [1% en peso],

40

conteniendo cada una de estas soluciones además el 0,25% en peso de un mismo tensioactivo (olefina sulfonato de sodio) habiéndose ajustado antes del empleo a pH 2,7 con ácido ortofosfórico y/o monoetanolamina.

En una media de tres mechones teñidos, los resultados fueron los siguientes:

45

Solución	3	4
ΔE Media	11,40	3,70
Desviación típica	1,70	0,75

50

Estos resultados muestran que la asociación de acuerdo con la invención decolora mucho más ($\Delta E = 11,40$) que la de la técnica anterior ($\Delta E = 3,70$).

55

Ejemplo 3

60

Previamente se han teñido mechones de cabello siguiendo un protocolo idéntico al del ejemplo 1 con un tinte de oxidación disponible en el mercado MAJIROUGE Nuance 6.66 al que se añadió el 0,039% en peso del colorante directo catiónico BASIC RED 51 (colorante de fórmula (IV2)) y el 0,035% en peso del colorante directo catiónico BASIC YELLOW 87 (colorante de fórmula (VI4)).

A continuación se decoloraron por medio de las soluciones (3) y (4) descritas en los ejemplos 1 y 2:

65

(3) 0,0552% en moles de hidroximetanosulfonato de sodio di-hidrato, [8,5% en peso] + 0,0068% en moles de ácido alfa-cetoglutarico [1% en peso],

ES 2 316 465 T3

(4) 0,00552% en moles de ácido ascórbico [9,715% en peso] + 0,0068% en moles de ácido alfa-cetoglutarico [1% en peso],

En una media de tres mechones teñidos, los resultados fueron los siguientes:

Solución	3	4
ΔE Media	43,9	21,3
Desviación típica	2,2	1,8

Estos resultados muestran que la asociación de acuerdo con la invención decolora mucho más ($\Delta E = 43,9$) que la de la técnica anterior ($\Delta E = 21,3$).

REIVINDICACIONES

1. Composición de decoloración de las fibras de queratina teñidas con colorantes de oxidación y/o colorantes directos, en particular de las fibras de queratina humanas tales como el cabello, que comprende al menos un reductor de colorante en un medio acuoso apropiado para la decoloración a pH ácido, y **caracterizada** porque dicho reductor es un sistema que asocia (i) al menos un ácido sulfínico o una de sus sales cosméticamente aceptables con (ii) al menos un ácido alfa-oxocarboxílico o una de sus sales cosméticamente aceptables.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque presenta un pH comprendido entre 1,8 y 6.

3. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque entre los ácidos sulfínicos y sus sales se seleccionan ácido hidroximetanosulfínico y sus sales.

4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la o las sales de los ácidos sulfínicos se seleccionan entre sulfinatos alcalinos, alcalinotérreos o de zinc.

5. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 3 ó 4, **caracterizada** porque se trata de hidroximetanosulfinato de sodio.

6. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el ácido alfa-oxocarboxílico es ácido alfa-cetoglutarico o una de sus sales alcalinas o alcalinotérreas.

7. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque el ácido alfa-oxocarboxílico se selecciona entre ácido oxálico, ácido glioxálico, ácido pirúvico o una de sus sales alcalinas o alcalinotérreas.

8. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el o los ácidos sulfínicos o sus sales cosméticamente aceptables representan del 0,01 al 20% en peso del peso total de la composición.

9. Composición de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada** porque estos representan del 0,1 al 10% en peso del peso total de la composición.

10. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el o los ácidos alfa-oxocarboxílicos representan del 0,01 al 15% en peso del peso total de la composición.

11. Composición de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada** porque estos representan del 0,1 al 10% en peso del peso total de la composición.

12. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la relación ponderal entre el o los ácidos sulfínicos o sus sales y el o los ácidos alfa-oxocarboxílicos o sus sales está comprendida entre 10/1 y 1/10.

13. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el medio acuoso contiene uno o más disolventes orgánicos presentes en una concentración que varía entre el 0,5 y el 20% y, preferiblemente, entre el 2 y el 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

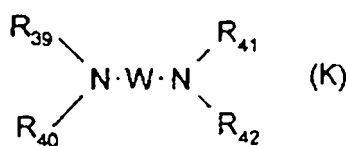
14. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque contiene al menos un agente espesante.

15. Composición de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizada** porque el agente espesante es un derivado de celulosa, un derivado de goma guar, una goma de origen microbiano o vegetal o un espesante sintético.

16. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 14 ó 15, **caracterizada** porque el o los agentes espesantes representan del 0,01 al 10% en peso del peso total de la composición.

17. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque contiene además al menos un agente alcalinizante o acidificante en cantidades que varían entre el 0,01 y el 30% en peso del peso total de la composición.

18. Composición de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizada** porque el agente alcalinizante se selecciona entre amoníaco, carbonatos alcalinos, alcanolaminas tales como mono-, di- y trietanolaminas así como sus derivados, hidroxialquilaminas y etilendiaminas oxietilenadas y/o oxipropilenadas, hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de fórmula (K) siguiente:



5

10 en la que W es un resto propileno opcionalmente sustituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C₁-C₄; R₃₉, R₄₀, R₄₁ y R₄₂, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ o hidroxialquilo de C₁-C₄.

15 19. Composición de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizada** porque el agente acidificante se selecciona entre ácidos minerales u orgánicos como ácido etidróico, ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácidos carboxílicos como ácido tártrico, ácido cítrico, ácido láctico o ácidos sulfónicos.

20 20. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque se obtiene mediante mezcla extemporánea en el momento del empleo, (a) de una composición anhidra que contiene al menos un sistema decolorante tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y de una composición acuosa a pH ácido, o (b) de dos composiciones acuosas de las que una contiene al menos un ácido sulfínico o una de sus sales a pH ácido o alcalino y la otra al menos un ácido alfaoxicarboxílico o una de sus sales a pH ácido, o (c) de una composición anhidra que contiene al menos un ácido sulfínico o una de sus sales y de una composición acuosa que contiene al menos un ácido alfa-oxocarboxílico o una de sus sales a pH ácido, o (d) de una composición anhidra que contiene al menos un ácido alfa-oxocarboxílico o una de sus sales y de una composición acuosa que contiene al menos un ácido sulfínico o una de sus sales a pH ácido o alcalino.

25

30 21. Composición de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizada** porque se obtiene mediante mezcla extemporánea en el momento del empleo, de dos composiciones acuosas, de las que una contiene al menos un ácido sulfínico o una de sus sales a pH ácido o alcalino, y la otra al menos un ácido alfa-oxocarboxílico o una de sus sales a pH ácido.

30

22. Composición de acuerdo con la reivindicación 21, **caracterizada** porque se obtiene mediante mezcla extemporánea en el momento del empleo, de dos composiciones acuosas, de las que una contiene al menos hidroximetano-sulfonato de sodio a pH alcalino, y la otra al menos ácido alfa-cetoglutárico a pH ácido.

35 23. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque se presenta en forma de gel, de crema, de espuma, de solución o de emulsión.

40 24. Dispositivo con varios compartimentos para (i) el tinte y después (ii) para la decoloración de las fibras de queratina teñidas con colorantes de oxidación y/o colorantes directos, en particular de las fibras de queratina humanas tales como el cabello, **caracterizado** porque comprende un primer compartimento que comprende una composición para el tinte oxidante o el tinte no oxidante de dichas fibras, y en un segundo compartimento una composición para la decoloración reductora de dichas fibras teñidas y tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23.

45 25. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado** porque en el primer compartimento, la composición para el tinte oxidante contiene bases de oxidación y/o acopladores que forman un tinte de oxidación mediante mezcla con un oxidante.

50 26. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 25, **caracterizado** porque en el primer compartimento, la composición para el tinte oxidante contiene además colorantes directos.

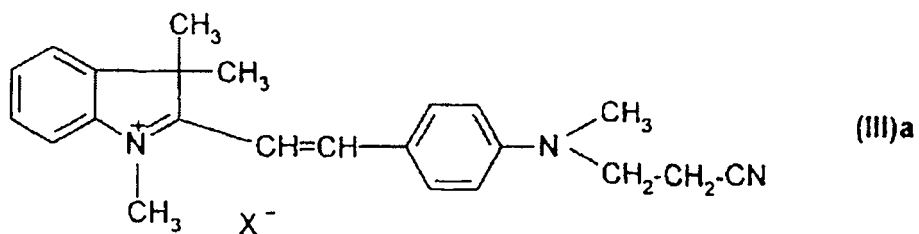
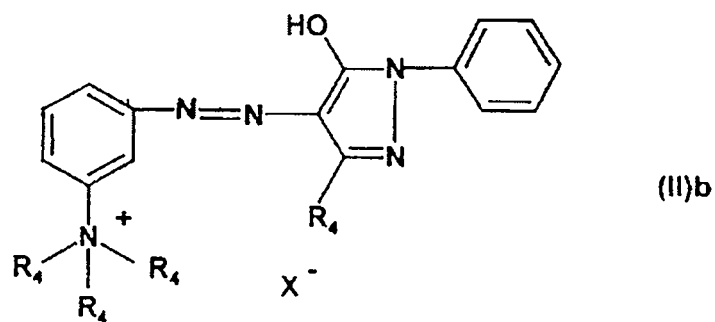
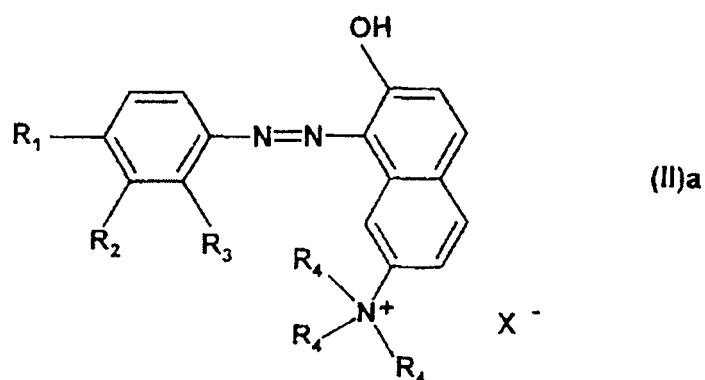
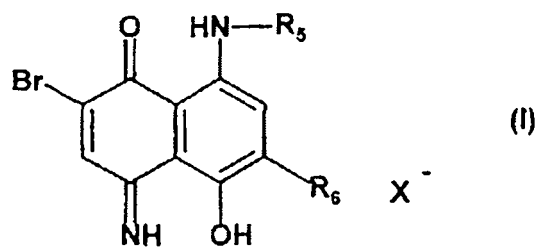
55 27. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado** porque en el primer compartimento, la composición para el tinte oxidante contiene colorantes directos preferiblemente catiónicos que forman un tinte directo de aclarado mediante mezcla con un oxidante.

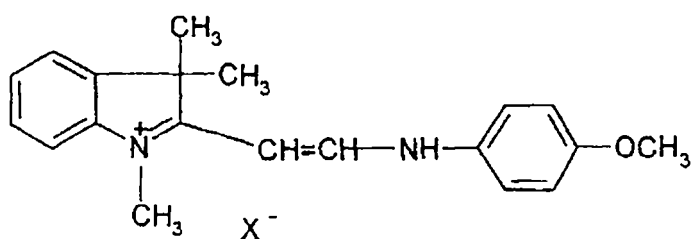
28. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado** porque en el primer compartimento, la composición para el tinte no oxidante contiene colorantes directos y preferiblemente colorantes directos catiónicos.

60 29. Dispositivo de acuerdo con las reivindicaciones 27 ó 28, **caracterizado** porque los colorantes directos catiónicos se seleccionan entre los colorantes de estructuras (I) a (VII) siguientes y sus formas mesómeras:

65

(i) colorantes de fórmulas (I), (II)a, (II)b, (III)a, (III)b:





(III)b

fórmulas (I), (II)a, (II)b, (III)a, (III)b en las que:

R₁ representa un átomo de hidrógeno o un radical amino;

R₂ representa un átomo de hidrógeno o un grupo nitro;

R₃ representa un átomo de hidrógeno, un grupo nitro o un radical alcoxi de C₁-C₄;

R₄ representa un radical alquilo de C₁-C₄;

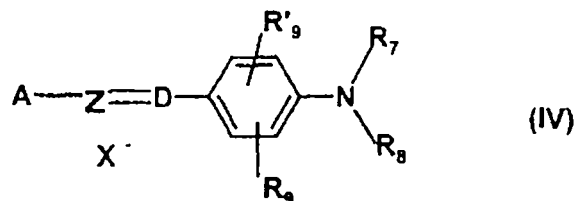
R₅ representa un átomo de hidrógeno o un grupo paratrilalquilC₁-C₄ amoniofenilo;

R₆ representa un átomo de bromo o un grupo NHparatrilalquilC₁-C₄ amoniofenilo;

X⁻ representa un anión;

(ii) colorantes de fórmulas (IV), (V), (VI), (VI'), (VII):

a) los compuestos de fórmula (IV) siguiente:



en la que:

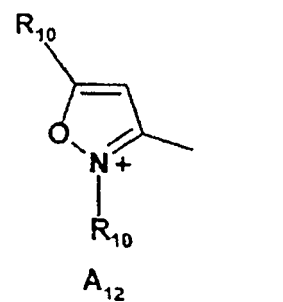
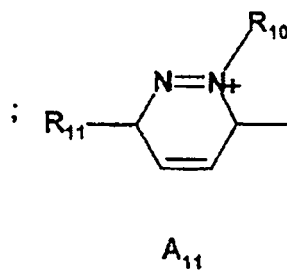
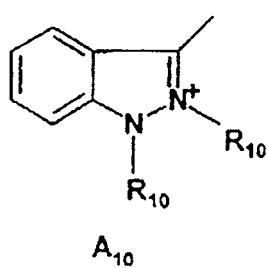
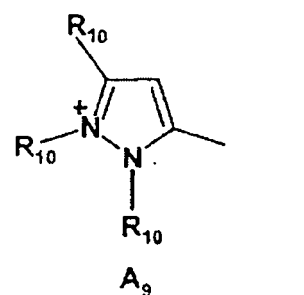
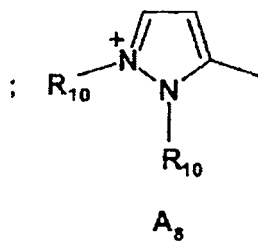
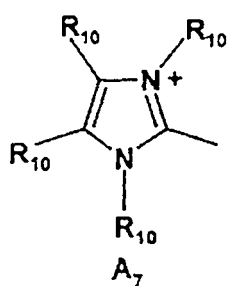
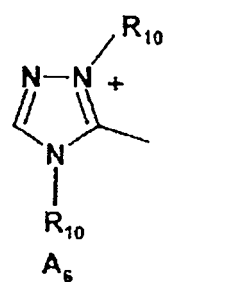
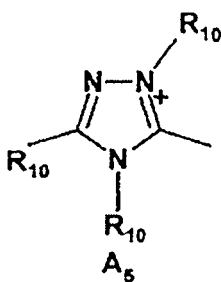
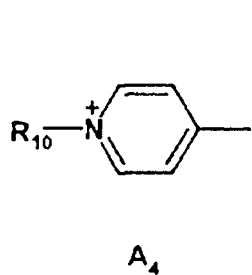
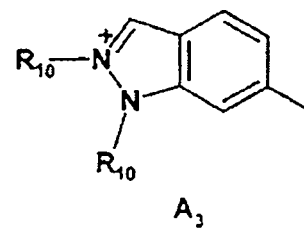
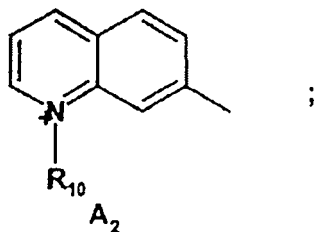
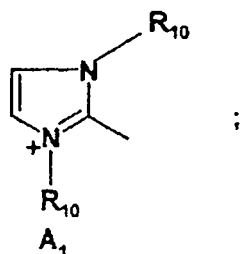
Z y D representan, iguales o diferentes, un átomo de nitrógeno o el radical -CH-,

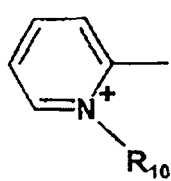
R₇ y R₈, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C₁-C₄ que puede sustituirse por un radical -CN, -OH o -NH₂ o forman con un átomo de carbono del anillo bencénico un heterociclo opcionalmente oxigenado o nitrogenado, que puede sustituirse por uno o más radicales alquilo de C₁-C₄; un radical 4'-aminofenilo,

R₉ y R'₉, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical ciano, alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄ o acetiloxi,

X⁻ representa un anión;

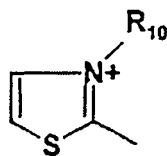
A representa un grupo seleccionado entre las estructuras A1 a A19 siguientes:





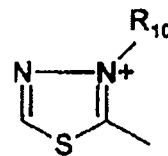
A₁₃

;

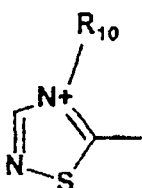


A₁₄

;

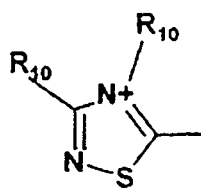


A₁₅



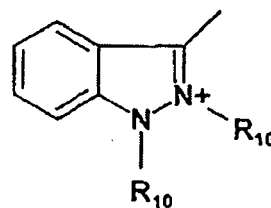
A₁₆

;

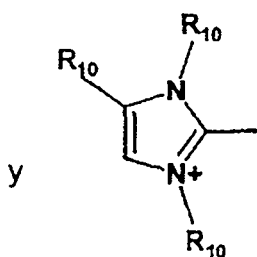


A₁₇

;



A₁₈

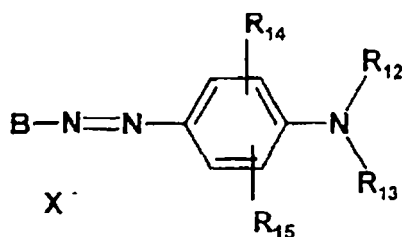


A₁₉

y

en las que R₁₀ representa un radical alquilo de C₁-C₄ que puede sustituirse por un radical hidroxilo y R₁₁ representa un radical alcoxi de C₁-C₄;

b) los compuestos de fórmula (V) siguiente:



(V)

en la que:

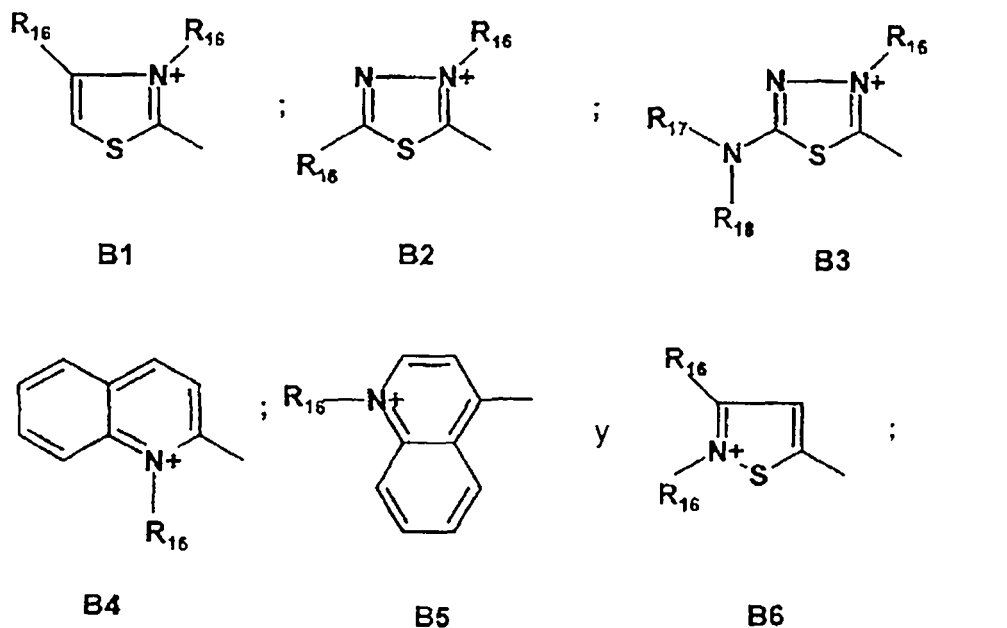
R₁₂ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄,

R₁₃ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que puede sustituirse por un radical -CN o por un grupo amino, un radical 4'-aminofenilo o forma con R₁₂ un heterociclo opcionalmente oxigenado y/o nitrogenado que puede sustituirse por un radical alquilo de C₁-C₄,

R₁₄ y R₁₅, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ o alcoxi de C₁-C₄, un radical -CN,

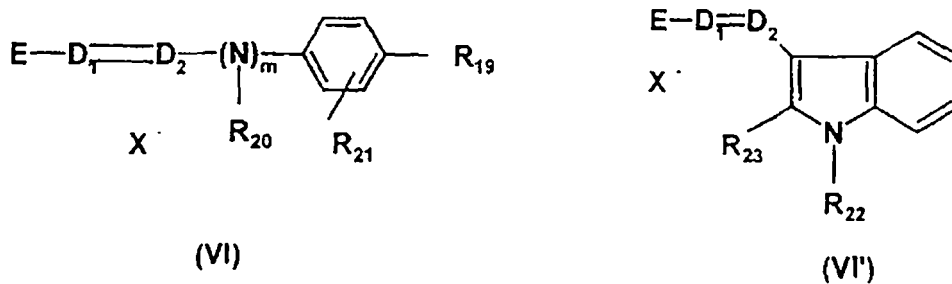
X⁻ representa un anión;

B representa un grupo seleccionado entre las estructuras B1 a B6 siguientes:



en las que R₁₆ representa un radical alquilo de C₁-C₄, R₁₇ y R₁₈, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄;

c) los compuestos de fórmulas (VI) y (VI') siguientes:



en las que:

R₁₉ representa un átomo de hidrógeno, un radical alcoxi de C₁-C₄, un átomo de halógeno tal como bromo, cloro, yodo o flúor o un radical amino,

R₂₀ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ o forma con un átomo de carbono del anillo bencénico un heterociclo opcionalmente oxigenado y/o sustituido por uno o más grupos alquilo de C₁-C₄,

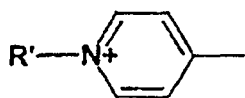
R₂₁ representa un átomo de hidrógeno o de halógeno,

R₂₂ y R₂₃, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄,

D₁ y D₂, iguales o diferentes, representan un átomo de nitrógeno o el grupo -CH, m = 0 ó 1,

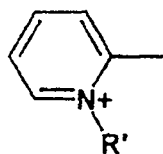
X⁻ representa un anión;

E representa un grupo seleccionado entre las estructuras E1 a E8 siguientes:



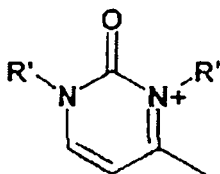
10 E1

;



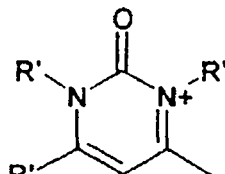
E2

;



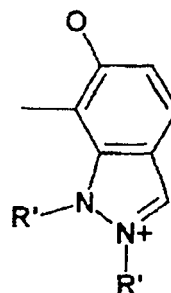
E3

;



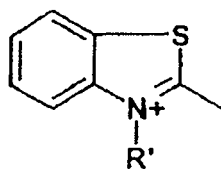
E4

;



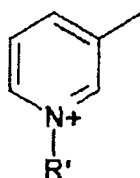
E5

;



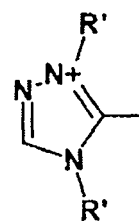
E6

;



E7

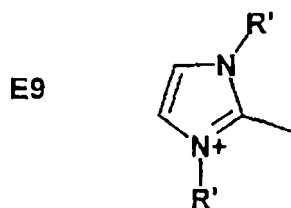
y



E8

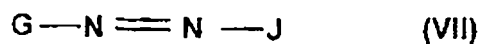
en las que R' representa un radical alquilo de C₁-C₄;

cuando m = 0 y D₁₃ representa un átomo de nitrógeno, entonces E también puede designar un grupo de estructura E9 siguiente:



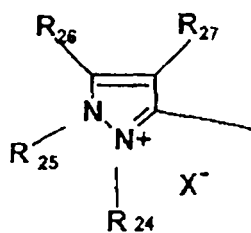
en la que R' representa un radical alquilo de C₁-C₄.

d) los compuestos de fórmula (VII) siguiente:

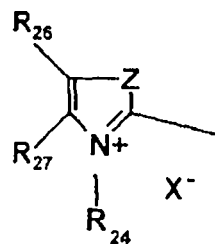


en la que:

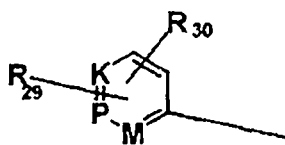
el símbolo *G* representa un grupo seleccionado entre las estructuras G_1 a G_3 siguientes:



G_1



G_2



G_3

estructuras G_1 a G_3 en las que,

R_{24} designa un radical alquilo de C_1 - C_4 , un radical fenilo que puede sustituirse por un radical alquilo de C_1 - C_4 o un átomo de halógeno seleccionado entre cloro, bromo, yodo y flúor;

R_{25} designa un radical alquilo de C_1 - C_4 o un radical fenilo;

R_{26} y R_{27} , iguales o diferentes, representan un radical alquilo de C_1 - C_4 , un radical fenilo, o forman juntos en G_1 un anillo bencénico sustituido por un más radicales alquilo de C_1 - C_4 , alcoxi de C_1 - C_4 , o NO_2 , o forman juntos en G_2 un anillo bencénico opcionalmente sustituido por uno o más radicales alquilo de C_1 - C_4 , alcoxi de C_1 - C_4 , o NO_2 ;

R_{26} puede designar además un átomo de hidrógeno;

Z designa un átomo de oxígeno, de azufre o un grupo $-NR_{25}$;

M representa un grupo $-CH$, $-CR$ (representando R alquilo de C_1 - C_4), o $-NR_{28}(X^-)_r$;

K representa un grupo $-CH$, $-CR$ (representando R alquilo de C_1 - C_4), o $-NR_{28}(X^-)_r$;

P representa un grupo $-CH$, $-CR$ (representando R alquilo de C_1 - C_4), o $-NR_{28}(X^-)_r$; r designa cero o 1;

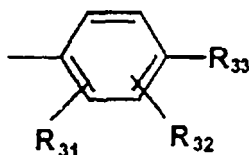
R_{28} representa un átomo O^- , un radical alcoxi de C_1 - C_4 , o un radical alquilo de C_1 - C_4 ;

R_{29} y R_{30} , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo de C_1 - C_4 , alcoxi de C_1 - C_4 , un radical $-NO_2$;

X^- representa un anión;

el símbolo *J* representa:

- (a) un grupo de estructura J_1 siguiente:



J_1

estructura J_1 en la que,

R_{31} representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 , alcoxi de C_1-C_4 , un radical -OH, -NO₂, -NHR₃₄, -NR₃₅R₃₆, -NHCOalquilo de C_1-C_4 o forma con R_{32} un anillo de 5 ó 6 eslabones que contiene o no uno o más heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre;

R_{32} representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 , alcoxi de C_1-C_4

o forma con R_{33} o R_{34} un anillo de 5 ó 6 eslabones que contiene o no uno o más heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre;

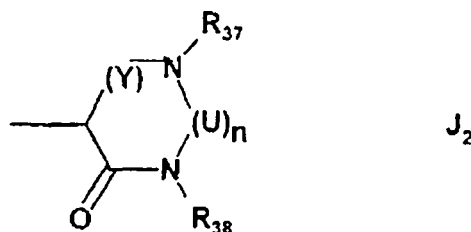
R_{33} representa un átomo de hidrógeno, un radical -OH, un radical -NHR₃₄, un radical -NR₃₅R₃₆;

R_{34} representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 , un radical monohidroxialquilo de C_1-C_4 , polihidroxialquilo de C_2-C_4 , un radical fenilo;

R_{35} y R_{36} , iguales o diferentes, representan un radical alquilo de C_1-C_4 , un radical monohidroxialquilo de C_1-C_4 , polihidroxialquilo de C_2-C_4 ;

- (b) un grupo heterocíclico nitrogenado con 5 ó 6 eslabones que puede contener otros heteroátomos y/o grupos carbonilados y que puede sustituirse por uno o más radicales alquilo de C_1-C_4 , amino o fenilo,

y particularmente un grupo de estructura J_2 siguiente:



estructura J_2 en la que,

R_{37} y R_{38} , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 , un radical fenilo;

Y designa el radical -CO- o el radical $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-$;

$n = 0$ ó 1 , con, cuando n designa 1 , U designa el radical -CO-,

y las formas mesómeras de estas estructuras (IV) a (VII).

30. Procedimiento de decoloración de las fibras de queratina teñidas con colorantes de oxidación y/o colorantes directos, en particular de las fibras de queratina humanas tales como el cabello, **caracterizado** porque se aplica sobre dichas fibras a una temperatura de aplicación comprendida entre la temperatura ambiente y 80°C, una composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, durante un tiempo suficiente para degradar parcial o totalmente el tinte del cabello, a continuación se aclaran las fibras, se lavan opcionalmente con champú, se aclaran de nuevo y después se secan.

31. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 30, **caracterizado** porque la temperatura de aplicación está comprendida entre 35°C y 50°C.

32. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 30 ó 31, **caracterizado** porque el tiempo suficiente para el desarrollo de la decoloración está comprendido entre 1 y 60 minutos.

33. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 32, **caracterizado** porque el tiempo suficiente para el desarrollo de la decoloración está comprendido entre 5 y 30 minutos.

34. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 30 a 33, **caracterizado** porque después del aclarado consecutivo al lavado con champú, se aplica sobre las fibras una composición acuosa de peróxido de hidrógeno, se aclara, se lava con champú, se aclara de nuevo y se seca.