



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 390**

51 Int. Cl.:  
**A61K 8/898** (2006.01)  
**A61Q 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02292743 .8**  
96 Fecha de presentación : **04.11.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1312344**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.05.2003**

54 Título: **Composición de tinción para fibras queratínicas que contiene una silicona aminada particular.**

30 Prioridad: **08.11.2001 FR 01 14467**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.05.2011**

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

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

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 359 390 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 tinción para fibras queratínicas que contiene una silicona aminada particular

5 **Campo de la invención**

La presente invención se relaciona con una composición de tinción de las fibras queratínicas humanas y más particularmente del cabello que contiene al menos un colorante directo o de oxidación y al menos una silicona aminada particular.

10

**Antecedentes tecnológicos**

Existen principalmente dos tipos de coloración de las fibras queratínicas. La coloración directa, que utiliza, en presencia o en ausencia de agentes oxidantes, colorantes directos y/o pigmentos, que son moléculas coloreadas, y que confiere a las fibras un color temporal que se difumina tras varias aplicaciones de champú, y la coloración llamada "coloración de oxidación", que utiliza precursores de colorantes de oxidación y un agente oxidante y que confiere a las fibras un color más tenaz que la anterior. La utilización de un agente oxidante conlleva, en general, una cierta degradación de la fibra queratínica. El documento EP 11138317 describe una composición de tinción para el cabello que contiene una silicona aminada correspondiente a la fórmula (I) que se da más adelante, donde  $R_2$  representa OH, o bien a la fórmula (II); los grupos terminales  $R_2$  de las fórmulas (5) y (6) son seleccionados entre el radical hidroxilo (preferido), metilo o metoxi.

15

20

Se constata actualmente una tendencia muy neta al aumento de la frecuencia de las aplicaciones de champú, lo que se traduce en una degradación más importante de las coloraciones entre dos aplicaciones.

25

Existe, pues, una necesidad de mejorar la tenacidad de las coloraciones directas o de oxidación, en particular frente a los champús.

30

Tras importantes estudios sobre esta cuestión, la solicitante ha descubierto de manera totalmente inesperada y sorprendente que la utilización de una composición que contiene al menos un colorante directo o al menos un colorante de oxidación y además una silicona aminada particular permitía resolver este problema.

Además, permite mejorar el estado de la fibra.

35

Por mejoramiento del estado de la fibra, se entiende una disminución de la porosidad o de la solubilidad alcalina de la fibra y un mejoramiento de las propiedades cosméticas y en particular de la lisura, de la suavidad y de la facilidad de desenredado y de peinado.

40

Este efecto es persistente, es decir, duradero.

Se mide la porosidad por la fijación a 37°C y a pH 10, en 2 minutos, de la 2-nitroparafenilendiamina al 0,25% en una mezcla de etanol/tampón de pH 10 (razón volúmica 10/90).

45

La solubilidad alcalina corresponde a la pérdida de masa de una muestra de 100 mg de fibras queratínicas bajo la acción de la sosa decinormal durante 30 minutos a 65°C.

Este descubrimiento constituye la base de la presente invención.

50

**Objeto de la invención**

La presente invención tiene así por objeto una composición de tinción para fibras queratínicas humanas, y más particularmente para el cabello, que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante directo o al menos un colorante de oxidación, la cual se caracteriza por contener además al menos una silicona aminada de las fórmulas (I) o (II) descritas a continuación.

55

Otro objeto de la invención se relaciona con una composición lista para su empleo para la tinción de las fibras queratínicas humanas que contiene al menos un colorante directo o al menos un colorante de oxidación y al menos una silicona aminada de las fórmulas (I) o (II) descritas a continuación y un agente oxidante.

60

Por "composición lista para su empleo", se entiende, en el sentido de la invención, la composición destinada a ser aplicada tal cual sobre las fibras queratínicas, es decir, que puede ser guardada tal cual antes de su utilización o resultar de la mezcla extemporánea de dos o más composiciones.

La invención contempla igualmente un procedimiento de tinción de las fibras queratínicas humanas y más particularmente del cabello, consistente en aplicar sobre las fibras al menos una composición colorante que contiene, en un

medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante directo y además al menos una silicona aminada de las fórmulas (I) o (II).

5 La invención se dirige también a un procedimiento de tinción de las fibras queratínicas humanas y más particularmente del cabello, consistente en aplicar sobre las fibras al menos una composición colorante que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante directo o al menos un colorante de oxidación y además al menos una silicona aminada de las fórmulas (I) o (II), siendo revelado el color a pH alcalino, neutro o ácido con ayuda de una composición que contiene al menos un agente oxidante que se mezcla justo en el momento de su empleo con la composición colorante o que se aplica secuencialmente sin aclarado intermedio.

10 La invención tiene igualmente por objeto dispositivos de tinción o «kits» de varios compartimentos.

15 Un dispositivo de 2 compartimentos según la invención comprende un compartimento que contiene una composición que incluye, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante directo o al menos un colorante de oxidación y al menos una silicona aminada de las fórmulas (I) o (II), y otro compartimento que contiene una composición que incluye, en un medio cosméticamente aceptable, un agente oxidante.

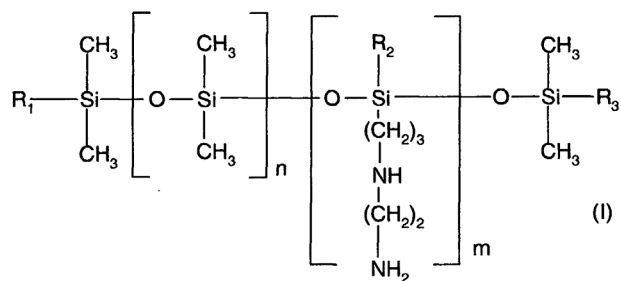
20 Otro dispositivo de 3 compartimentos según la invención comprende un primer compartimento que contiene una composición que incluye, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante directo o al menos un colorante de oxidación, un segundo compartimento que contiene una composición que incluye, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un agente oxidante, y un tercer compartimento que contiene una composición que incluye, en un medio cosméticamente aceptable, al menos una silicona aminada de las fórmulas (I) o (II) descritas a continuación.

25 Pero otras características, aspectos, objetos y ventajas de la invención aparecerán con mayor claridad aún a la lectura de la descripción y de los ejemplos siguientes.

**Descripción detallada de la invención**

30 Siliconas aminadas

Las siliconas aminadas de las fórmulas (I) o (II) según la invención son las siguientes:

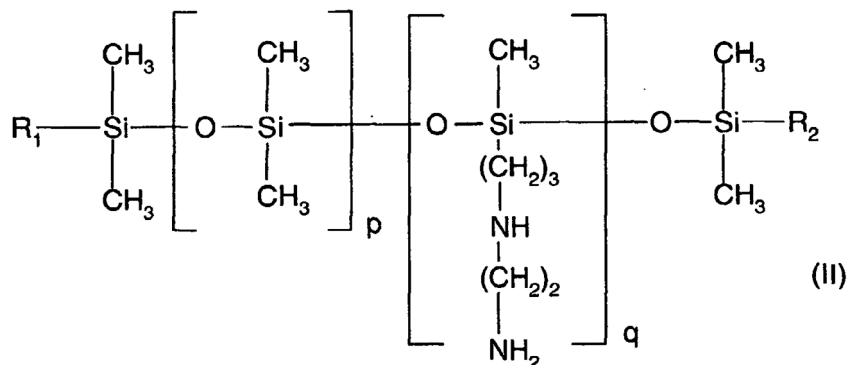


35 donde:  
 m y n son números tales que la suma (n + m) puede variar especialmente de 1 a 1.000 y en particular de 50 a 250, y más particularmente de 100 a 200, pudiendo n designar un número de 0 a 999 y especialmente de 49 a 249, y más particularmente de 125 a 175, y pudiendo m designar un número de 1 a 1.000 y especialmente de 1 a 10, y más particularmente de 1 a 5;  
 40 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, designando uno al menos de los radicales R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> un radical alcoxi.

Preferentemente, el radical alcoxi es un radical metoxi.

45 La razón molar hidroxilo/alcoxi está preferentemente comprendida entre 0,2:1 y 0,4:1 y preferentemente entre 0,25:1 y 0,35:1, y más particularmente es igual a 0,3.

50 La silicona aminada de fórmula (I) presenta una masa molecular media ponderal que va preferentemente de 2.000 a 1.000.000 y aún más particularmente de 3.500 a 200.000.



donde:

p y q son números tales que la suma (p + q) puede variar especialmente de 1 a 1.000 y en particular de 50 a 350, y más particularmente de 150 a 250;

5 pudiendo p designar un número de 0 a 999 y especialmente de 49 a 349, y más particularmente de 159 a 239, y pudiendo q designar un número de 1 a 1.000 y especialmente de 1 a 10, y más particularmente de 1 a 5;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, diferentes, representan un radical hidroxí o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, designando uno al menos de los radicales R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> un radical alcoxi.

10 Preferentemente, el radical alcoxi es un radical metoxi.

La razón molar hidroxí/alcoxi está preferentemente comprendida entre 1:0,8 y 1:1,1 y preferentemente entre 1:0,9 y 1:1, y más particularmente es igual a 1:0,95.

15 La silicona aminada de fórmula (II) presenta una masa molecular media ponderal que va preferentemente de 2.000 a 200.000 y aún más particularmente de 5.000 a 100.000, y más particularmente aún de 10.000 a 50.000.

20 Se miden las masas moleculares medias ponderales de estas siliconas aminadas por Cromatografía por Permeación de Gel (GPC) a temperatura ambiente en equivalentes de poliestireno. Las columnas utilizadas son columnas  $\mu$  styragel. El eluyente es el THF y el caudal es de 1 ml/min. Se inyectan 200  $\mu$ l de una solución al 0,5% en peso de silicona en THF. Se realiza la detección por refractometría y UVmetría.

25 Los productos comerciales correspondientes a estas siliconas de estructura (I) o (II) pueden incluir en su composición una o más de otras siliconas aminadas cuya estructura sea diferente de las estructuras (I) y (II).

La sociedad WACKER propone un producto que contiene siliconas aminadas de estructura (I) bajo la denominación BELSIL ADM 652®.

30 La sociedad WACKER propone productos que contienen siliconas aminadas de estructura (II) bajo la denominación Fluid WR 1300® y BELSIL ADM 6057®.

35 Cuando se utilizan estas siliconas aminadas, una forma de realización particularmente interesante es su utilización en forma de emulsión de aceite-en-agua. La emulsión de aceite-en-agua puede incluir uno o más tensioactivos. Los tensioactivos pueden ser de cualquier naturaleza, pero preferentemente catiónica y/o no iónica.

Las partículas de silicona en la emulsión tienen un tamaño medio que va generalmente de 3 nm a 500 nanómetros. Preferentemente, especialmente para las siliconas aminadas de fórmula (II), se utilizan microemulsiones de un tamaño que va de 5 nm a 60 nanómetros y más particularmente de 10 nm a 50 nanómetros.

40 Se pueden utilizar según la invención las microemulsiones de siliconas aminadas de fórmula (II) propuestas bajo la denominación FINISH CT 96 E® o SLM 28020® por la sociedad WACKER.

45 Preferentemente, la silicona aminada de fórmula (I) o (II) es seleccionada de tal forma que el ángulo de contacto con el agua de un cabello tratado con una composición que contiene un 2% en MA (materias activas) de dicha silicona según la invención esté comprendido entre 90 y 180° y preferentemente entre 90 y 130°, límites incluidos.

Preferentemente, la composición que contiene la o las siliconas aminadas de fórmula (I) o (II) es tal que el ángulo de contacto de un cabello tratado con dicha composición está comprendido entre 90 y 180° y preferentemente entre 90 y 130°, límites incluidos.

50

5 La medición del ángulo de contacto se basa en la inmersión de un cabello en agua destilada. Consiste en evaluar la fuerza ejercida por el agua sobre el cabello cuando se le sumerge en el agua destilada y cuando se le retira. Las fuerzas así medidas están directamente ligadas al ángulo de contacto  $\theta$  entre el agua y la superficie del cabello. Se dice que el cabello es hidrofílico cuando el ángulo  $\theta$  está comprendido entre 0 y 90° e hidrofóbico cuando este ángulo está comprendido entre 90° y 180°, límites incluidos.

Se efectúa la prueba con mechones de cabellos naturales que han sido decolorados en las mismas condiciones y luego lavados.

10 Se pone cada mechón de 1 g en un cristizador de 75 mm de diámetro y se recubre luego homogéneamente con 5 mL de la fórmula de ensayo. Se deja así el mechón durante 15 minutos a temperatura ambiente y se aclara después durante 30 segundos. Se deja el mechón escurrido al aire libre hasta estar completamente seco.

15 Para cada evaluación, se analizan 10 cabellos que han sufrido el mismo tratamiento. Se sumerge cada muestra, fijada a una microbalanza de precisión, por la punta en un recipiente lleno de agua destilada. Esta balanza DCA («Dynamic Contact Angle Analyser»), de la sociedad CAHN Instruments, permite medir la fuerza (F) ejercida por el agua sobre el cabello.

20 Paralelamente, se mide el perímetro del cabello (P) mediante observación microscópica. La fuerza media de humectabilidad sobre 10 cabellos y la sección de los cabellos analizados permiten obtener el ángulo de contacto del cabello sobre el agua, según la fórmula:

$$F = P * \Gamma_{lv} * \cos\theta$$

25 donde F es la fuerza de humectabilidad expresada en Newtons, P el perímetro del cabello en metros,  $\Gamma_{lv}$  la tensión interfacial líquido/vapor de agua en  $J/m^2$  y  $\theta$  el ángulo de contacto.

El producto SLM 28020® de WACKER al 12% en agua (o sea, un 2% en silicona aminada) conduce a un ángulo de contacto de 93° según la prueba indicada anteriormente.

30 La silicona aminada de fórmula (I) o (II) es utilizada preferentemente en la composición de tinción según la invención en una cantidad del 0,01 al 20% en peso del peso total de la composición. Más preferiblemente, esta cantidad va del 0,1 al 15% en peso y aún más particularmente del 0,5 al 10% en peso.

Colorantes de oxidación

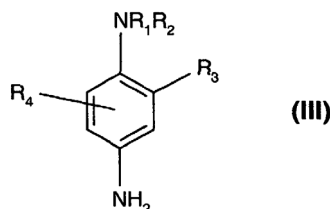
35 Los colorantes de oxidación utilizables según la invención son seleccionados entre las bases de oxidación y/o los copulantes.

Preferentemente, las composiciones según la invención contienen al menos una base de oxidación.

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

45 Se pueden citar especialmente:

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



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

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

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden igualmente formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 eslabones eventualmente substituido por uno o más grupos alquilo, hidroxilo o ureido;

R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo, carboxi, monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acetilaminoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mesilaminoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o carbamoilaminoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

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

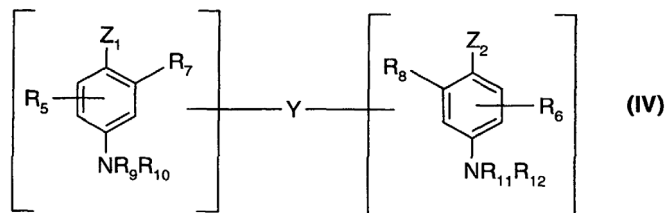
Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (III) anterior, se pueden citar especialmente los radicales amino, monoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinio y amino.

Entre las parafenilendiaminas de la fórmula (III) anterior, se pueden citar más particularmente la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-cloroparafenilendiamina, la 2,3-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dietilparafenilendiamina, la 2,5-dimetilparafenilendiamina, la N,N-dimetilparafenilendiamina, la N,N-dietilparafenilendiamina, la N,N-dipropilparafenilendiamina, la 4-amino-N,N-dietil-3-metilanilina, la N,N-bis(β-hidroxietil)parafenilendiamina, la 4-N,N-bis(β-hidroxietil)amino-2-metilanilina, la 4-N,N-bis(β-hidroxietil)amino-2-cloroanilina, la 2-β-hidroxietilparafenilendiamina, la 2-fluoroparafenilendiamina, la 2-isopropilparafenilendiamina, la N-(β-hidroxipropil)parafenilendiamina, la 2-hidroximetilparafenilendiamina, la N,N-dimetil-3-metilparafenilendiamina, la N,N-(etil-β-hidroxietil)parafenilendiamina, la N-(β,γ-dihidroxipropil)parafenilendiamina, la N-(4'-aminofenil)parafenilendiamina, la N-fenilparafenilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxiparafenilendiamina, la 2-β-acetilaminoetiloxiparafenilendiamina, la N-(β-metoxietil)parafenilendiamina, la 2-metil-1-N-β-hidroxietilparafenilendiamina y sus sales de adición con un ácido.

Entre las parafenilendiaminas de la fórmula (III) anterior, se prefieren muy particularmente la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-isopropilparafenilendiamina, la 2-β-hidroxietilparafenilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxiparafenilendiamina, la 2,6-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dietilparafenilendiamina, la 2,3-dimetilparafenilendiamina, la N,N-bis(β-hidroxietil)parafenilendiamina, la 2-cloroparafenilendiamina y sus sales de adición con un ácido.

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

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



en la cual:

- Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o -NH<sub>2</sub> que puede estar substituido por un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o por un brazo de unión Y;

- el brazo de unión Y representa una cadena de alquileo de 1 a 14 átomos de carbono lineal o ramificada que puede estar interrumpida por, o acabar en, uno o más grupos nitrogenados y/o uno o más heteroátomos, tales como átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, y eventualmente substituida por uno o más radicales hidroxilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

- R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un brazo de unión Y;

- R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un brazo de unión Y o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; entendiéndose que los compuestos de fórmula (IV) no llevan más que un solo brazo de unión Y por molécula.

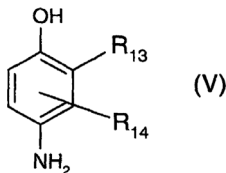
Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (IV) anterior, se pueden citar especialmente los radicales amino, monoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinio y amino.

Entre las bases dobles de la fórmula (IV) anterior, se pueden citar más particularmente el N,N'-bis(β-hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis(β-hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)etilendiamina, la N,N'-bis(4'-aminofenil)tetrametilendiamina, la N,N'-bis(β-hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)tetrametilendiamina, la N,N'-bis(4-me-

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

5 Entre estas bases dobles de fórmula (IV), se prefieren particularmente el N,N'-bis( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis(4'-amino-fenil)-1,3-diaminopropanol, el 1,8-bis(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano o una de sus sales de adición con un ácido.

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



10 donde:

R<sub>13</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, tal como el flúor, o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>14</sub> representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, tal como el flúor, o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxi-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxi-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

15 Entre los paraaminofenoles de la fórmula (V) anterior, se pueden citar más particularmente el paraaminofenol, el 4-amino-3-metilfenol, el 4-amino-3-fluorofenol, el 4-amino-3-hidroximetilfenol, el 4-amino-2-metilfenol, el 4-amino-2-hidroximetilfenol, el 4-amino-2-metoximetilfenol, el 4-amino-2-aminometilfenol, el 4-amino-2-( $\beta$ -hidroxietilaminometil)fenol y sus sales de adición con un ácido.

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

25 - (E) Entre las bases heterocíclicas utilizables a modo de bases de oxidación en las composiciones tintóreas según la invención, se pueden citar más particularmente los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, los derivados pirazólicos y sus sales de adición con un ácido.

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

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

40 Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar más particularmente los compuestos descritos en las patentes DE 3.843.892 y DE 4.133.957 y en las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2.733.749 y DE 19.543.988, como el 4,5-diamino-1-metilpirazol, el 3,4-diaminopirazol, el 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, el 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, el 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, el 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, el 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, el 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietil)-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hidroxietil)pirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)pirazol, el 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, el 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, el 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, el 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, el 3,4,5-triaminopirazol, el 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, el 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol, el 3,5-diamino-4-( $\beta$ -hidroxietil)amino-1-metilpirazol y

sus sales de adición con un ácido.

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

Los copulantes utilizables en el procedimiento de tinción según la invención son los clásicamente utilizados en las composiciones de tinción de oxidación, es decir, los metaaminofenoles, las metafenilendiaminas, los metadifenoles, los naftoles y los copulantes heterocíclicos, tales como, por ejemplo, los derivados indólicos, los derivados indolínicos, el sesamol y sus derivados, los derivados piridínicos, los derivados pirazolotriazólicos, las pirazonas, los indazoles, los bencimidazoles, los benzotiazoles, los benzoxazoles, los 1,3-benzodioxoles, las quinolinas y sus sales de adición con un ácido.

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

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

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

Colorantes directos

Los colorantes directos utilizables según la invención son seleccionados preferentemente entre los colorantes directos nitrados bencénicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos quinónicos y en particular antraquinónicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azínicos, los colorantes directos triarilmetánicos, los colorantes directos indoaminicos y los colorantes directos naturales.

Entre los colorantes directos bencénicos utilizables según la invención, se pueden citar de manera no limitativa los compuestos siguientes:

- 1,4-diamino-2-nitrobenceno
- 1-amino-2-nitro-4- $\beta$ -hidroxietilaminobenceno
- 1-amino-2-nitro-4-bis( $\beta$ -hidroxietil)aminobenceno
- 1,4-bis( $\beta$ -hidroxietilamino)-2-nitrobenceno
- 1- $\beta$ -hidroxietilamino-2-nitro-4-bis( $\beta$ -hidroxietilamino)benceno
- 1- $\beta$ -hidroxietilamino-2-nitro-4-aminobenceno
- 1- $\beta$ -hidroxietilamino-2-nitro-4-(etil)-( $\beta$ -hidroxietil)aminobenceno
- 1-amino-3-metil-4- $\beta$ -hidroxietilamino-6-nitrobenceno
- 1-amino-2-nitro-4- $\beta$ -hidroxietilamino-5-clorobenceno
- 1,2-diamino-4-nitrobenceno
- 1-amino-2- $\beta$ -hidroxietilamino-5-nitrobenceno
- 1,2-bis( $\beta$ -hidroxietilamino)-4-nitrobenceno
- 1-amino-2-tris(hidroximetil)metilamino-5-nitrobenceno
- 1-hidroxi-2-amino-5-nitrobenceno
- 1-hidroxi-2-amino-4-nitrobenceno
- 1-hidroxi-3-nitro-4-aminobenceno
- 1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitrobenceno
- 1- $\beta$ -hidroxietiloxi-2- $\beta$ -hidroxietilamino-5-nitrobenceno
- 1-metoxi-2- $\beta$ -hidroxietilamino-5-nitrobenceno
- 1- $\beta$ -hidroxietiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno
- 1- $\beta,\gamma$ -dihidroxiopropiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno
- 1- $\beta$ -hidroxietilamino-4- $\beta,\gamma$ -dihidroxiopropiloxi-2-nitrobenceno
- 1- $\beta,\gamma$ -dihidroxiopropilamino-4-trifluorometil-2-nitrobenceno
- 1- $\beta$ -hidroxietilamino-4-trifluorometil-2-nitrobenceno
- 1- $\beta$ -hidroxietilamino-3-metil-2-nitrobenceno



- 5
- 1-β-aminoetilamino-5-metoxi-2-nitrobenzono
  - 1-hidroxi-2-cloro-6-etilamino-4-nitrobenzono
  - 1-hidroxi-2-cloro-6-amino-4-nitrobenzono
  - 1-hidroxi-6-bis(β-hidroxi-etil)amino-3-nitrobenzono
  - 1-β-hidroxi-etilamino-2-nitrobenzono
  - 1-hidroxi-4-β-hidroxi-etilamino-3-nitrobenzono.

10 Entre los colorantes directos azoicos utilizables según la invención, se pueden citar los colorantes azoicos catiónicos descritos en las solicitudes de patentes WO 95/15144, WO-95/01772 y EP-714.954, cuyo contenido forma parte integrante de la invención.

Entre estos compuestos, se pueden citar muy particularmente los colorantes siguientes:

- 15
- cloruro de 1,3-dimetil-2-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]-1H-imidazolío,
  - cloruro de 1,3-dimetil-2-[(4-aminofenil)azo]-1H-imidazolío,
  - metilsulfato de 1-metil-4-[(metilfenilhidrazono)metil]piridinio.

Se pueden citar igualmente entre los colorantes directos azoicos los colorantes siguientes, descritos en el COLOUR INDEX INTERNATIONAL, 3ª edición:

- 20
- Disperse Red 17
  - Acid Yellow 9
  - Acid Black 1
  - Basic Red 22
  - Basic Red 76
  - Basic Yellow 57

25

  - Basic Brown 16
  - Acid Yellow 36
  - Acid Orange 7
  - Acid Red 33
  - Acid Red 35

30

  - Basic Brown 17
  - Acid Yellow 23
  - Acid Orange 24
  - Disperse Black 9.

35 Se pueden citar también el 1-(4'-aminodifenilazo)-2-metil-4-bis(β-hidroxi-etil)aminobenceno y el ácido 4-hidroxi-3-(2-metoxifenilazo)-1-naftalensulfónico.

Entre los colorantes directos quinónicos, se pueden citar los colorantes siguientes:

- 40
- Disperse Red 15
  - Solvent Violet 13
  - Acid Violet 43
  - Disperse Violet 1
  - Disperse Violet 4
  - Disperse Blue 1

45

  - Disperse Violet 8
  - Disperse Blue 3
  - Disperse Red 11
  - Acid Blue 62
  - Disperse Blue 7

50

  - Basic Blue 22
  - Disperse Violet 15
  - Basic Blue 99

así como los compuestos siguientes:

- 55
- 1-N-metilmorfoliniopropilamino-4-hidroxiantraquinona
  - 1-Aminopropilamino-4-metilaminoantraquinona
  - 1-Aminopropilaminoantraquinona
  - 5-β-Hidroxi-etil-1,4-diaminoantraquinona
  - 2-Aminoetilaminoantraquinona
  - 1,4-Bis(β,γ-dihidroxiopropilamino)antraquinona.

60

Entre los colorantes azínicos, se pueden citar los compuestos siguientes:

- Basic Blue 17
- Basic Red 2.

Entre los colorantes triarilmetánicos utilizables según la invención, se pueden citar los compuestos siguientes:

- 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 indoamínicos utilizables según la invención, se pueden citar los compuestos siguientes:

- 2- $\beta$ -Hidroxiethylamino-5-[bis( $\beta$ -4'-hidroxietil)amino]anilino-1,4-benzoquinona
- 2- $\beta$ -Hidroxiethylamino-5-(2'-metoxi-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinona
- 3-N-(2'-Cloro-4'-hidroxi)fenilacetilamino-6-metoxi-1,4-benzoquinonoimina
- 3-N-(3'-Cloro-4'-metilamino)fenilureido-6-metil-1,4-benzoquinonoimina
- 3-[4'-N-(Etilcarbamilmetil)amino]fenilureido-6-metil-1,4-benzoquinonoimina

Entre los colorantes directos naturales utilizables según la invención, se pueden citar la lawsona, la juglona, la alizarina, la purpurina, el ácido carmínico, el ácido quermésico, la purpurogalina, el protocatecaldehído, el índigo, la isatrina, la curcumina, la espinulosina y la apigenidina. Se pueden utilizar también los extractos o decocciones que contengan estos colorantes naturales, y especialmente las cataplasmas o extractos a base de alheña.

El o los colorantes directos representan preferentemente de un 0,001 a un 20% en peso aproximadamente del peso total de la composición lista para su empleo, y aún más preferiblemente de un 0,005 a un 10% en peso aproximadamente.

Las composiciones de la invención contienen preferentemente uno o más tensioactivos. El o los tensioactivos pueden ser indistintamente seleccionados, solos o en mezclas, en el seno de los tensioactivos aniónicos, anfotéricos, no iónicos, zwitteriónicos y catiónicos.

Los tensioactivos convenientes para la realización de la presente invención son especialmente los siguientes:

(i) Tensioactivo(s) aniónico(s):

A modo de ejemplo de tensioactivos aniónicos utilizables, solos o en mezclas, en el marco de la presente invención, se pueden citar especialmente (lista no limitativa) las sales (en particular sales alcalinas, especialmente de sodio, sales de amonio, sales de aminas, sales de aminoalcoholes o sales de magnesio) de los compuestos siguientes: los alquilsulfatos, alquil éter sulfatos, alquilamido éter sulfatos, alquil aril poliéter sulfatos y monoglicérido sulfatos; los alquilsulfonatos, alquifosfatos, alquilamidossulfonatos, alquilarilsulfonatos,  $\alpha$ -olefinosulfonatos y parafinosulfonatos; los alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)sulfosuccinatos, los alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éter sulfosuccinatos y los alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)amidossulfosuccinatos; los alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)sulfoacetatos; los acil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)sarcosinatos; y los acil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)glutamatos. Se pueden utilizar igualmente los ésteres de alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)poliglicósidos carboxílicos, tales como los alquilglucósido citratos, los alquilpoliglicósido tartratos y los alquilpoliglicósido sulfosuccinatos, los alquilsulfosuccinatos, los acilsetionatos y los N-aciltauratos, llevando el radical alquilo o acilo de todos estos diferentes compuestos preferentemente de 12 a 20 átomos de carbono y designando el radical arilo preferentemente un grupo fenilo o bencilo. Entre los tensioactivos aniónicos también utilizables, se pueden citar también las sales de ácidos grasos, tales como las sales de los ácidos oleico, ricinoico, palmítico y esteárico y los ácidos de aceite de copra o de aceite de copra hidrogenado, y los acilactilatos cuyo radical acilo lleva de 8 a 20 átomos de carbono. Se pueden utilizar igualmente los ácidos de alquil-D-galactósido urónicos y sus sales, los ácidos alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éter carboxílicos polioxialquilenados, los ácidos alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) aril éter carboxílicos polioxialquilenados, los ácidos alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)amido éter carboxílicos polioxialquilenados y sus sales, en particular los que llevan de 2 a 50 grupos óxido de alquileo, en particular de etileno, y sus mezclas.

(ii) Tensioactivo(s) no iónico(s):

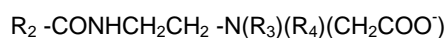
Los agentes tensioactivos no iónicos son, también ellos, compuestos bien conocidos *per se* (véase especialmente en este sentido "Handbook of Surfactants", de M.R. PORTER, ediciones Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp. 116-178) y su naturaleza no reviste, en el marco de la presente invención, ningún carácter crítico. Así, pueden ser especialmente seleccionados entre (lista no limitativa) los alcoholes, los alfa-dioles y los alquilfenoles polietoxilados o polipropoxilados que tienen una cadena grasa de, por ejemplo, 8 a 18 átomos de carbono, pudiendo ir el número de grupos óxido de etileno u óxido de propileno especialmente de 2 a 50. Se pueden citar igualmente los copolímeros de óxido de etileno y de propileno y los condensados de óxido de etileno y de propileno sobre alcoholes grasos; las amidas grasas polietoxiladas que tienen preferentemente de 2 a 30 moles de óxido de etileno y las amidas grasas poligliceroladas que llevan una media de 1 a 5 grupos glicerol y en particular de 1,5 a 4; las aminas grasas polietoxiladas que tienen preferentemente de 2 a 30 moles de óxido de etileno; los ésteres de ácidos grasos

del sorbitán oxietilenados que tienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno; los ésteres de ácidos grasos de la sacarosa; los ésteres de ácidos grasos del polietilenglicol; los alquilpoliglicósidos; los derivados de N-alquilglucamina; y los óxidos de aminas, tales como los óxidos de alquil(C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)aminas o los óxidos de N-acilaminopropilmorfolina.

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

10 Los agentes tensioactivos anfotéricos o zwitteriónicos, cuya naturaleza no reviste, en el marco de la presente invención, ningún carácter crítico, pueden ser especialmente (lista no limitativa) derivados de aminas secundarias o terciarias alifáticas, donde el radical alifático es una cadena lineal o ramificada de 8 a 18 átomos de carbono y que contiene al menos un grupo aniónico hidrosolubilizante (por ejemplo, carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato); se pueden citar también las alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)betainas, las sulfobetainas, las alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amidoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)betainas o las alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amidoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfobetainas.

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



20 donde: R<sub>2</sub> designa un radical alquilo de un ácido R<sub>2</sub>-COOH presente en el aceite de copra hidrolizado o un radical heptilo, nonilo o undecilo, R<sub>3</sub> designa un grupo beta-hidroxiethyl y R<sub>4</sub> un grupo carboximetilo;

y

25  $R_2' - \text{CONHCH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{B})(\text{C})$

donde:

B representa -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX';

C representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y', donde z = 1 ó 2;

30 X' designa el grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH o un átomo de hidrógeno;

Y' designa -COOH o el radical -CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H;

R<sub>2</sub>' designa un radical alquilo de un ácido R<sub>9</sub>-COOH presente en el aceite de copra o en el aceite de linaza hidrolizado, un radical alquilo, especialmente C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub> o C<sub>13</sub>, un radical alquilo C<sub>17</sub> y su forma iso o un radical C<sub>17</sub> insaturado.

35 Estos compuestos están clasificados en el diccionario CTFA, 3ª edición, 1993, bajo las denominaciones Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic Acid y Cocoamphodipropionic Acid.

40 A modo de ejemplo, se puede citar el cocoanfodiactato comercializado bajo la denominación comercial MIRANOL® C2M concentrado por la sociedad RHODIA CHIMIE.

(iv) Tensioactivos catiónicos:

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

50 Las cantidades de agentes tensioactivos presentes en la composición según la invención pueden variar del 0,01 al 40% y preferentemente del 0,5 al 30% del peso total de la composición.

Medio

55 El medio de la composición cosméticamente aceptable es preferentemente un medio acuoso constituido por agua y puede ventajosamente contener solventes orgánicos aceptables desde el punto de vista cosmético, entre ellos más particularmente alcoholes, tales como el alcohol etílico, el alcohol isopropílico, el alcohol bencílico y el alcohol fenil-etílico, o glicoles o éteres de glicol, tales como, por ejemplo, los éteres monometílico, monoetilico y monobutílico de etilenglicol, el propilenglicol o sus éteres, tales como, por ejemplo, el éter monometílico de propilenglicol, el butilenglicol y el dipropilenglicol, así como los éteres alquílicos de dietilenglicol, como por ejemplo el éter monoetilico o el éter monobutílico del dietilenglicol. Los solventes pueden estar entonces presentes en concentraciones comprendidas entre aproximadamente el 0,5 y el 20% y preferentemente entre aproximadamente el 2 y el 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

Agentes ingredientes

5 Las composiciones según la invención pueden también incluir agentes de ajuste de la reología, tales como los espesantes celulósicos (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa...), la goma de guar y sus derivados (hidroxipropilguar...), las gomas de origen microbiano (goma de xantano, goma de escleroglucano...) y los espesantes sintéticos, tales como los homopolímeros entrecruzados de ácido acrílico o de ácido acrilamidopropano-sulfónico.

10 Composiciones preferidas según la presente invención contienen además al menos un polímero asociativo iónico o no iónico seleccionado, por ejemplo, entre los polímeros comercializados bajo las denominaciones PEMULEN® TR1 o TR2 por la sociedad GOODRICH, SALCARE SC90® por la sociedad ALLIED COLLOIDS, ACULYN® 22, 28, 33, 44 ó 46 por la sociedad ROHM & HAAS y ELFACOS® T210 y T212 por la sociedad AKZO, en una proporción del 0,01 al 10% en peso del peso total de la composición.

15 Otras composiciones preferidas según la presente invención contienen además al menos un polímero acondicionador catiónico o anfotérico bien conocido en la técnica en el campo de la tinción de las fibras queratínicas humanas, en una proporción del 0,01 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 0,05 al 5% y más preferiblemente aún del 0,1 al 3%.

20 Polímeros catiónicos

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

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

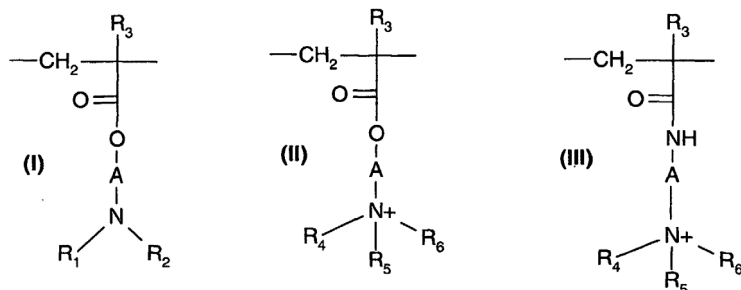
30 Los polímeros catiónicos preferidos son seleccionados entre los que contienen unidades que llevan grupos amina primaria, secundaria, terciaria y/o cuaternaria que pueden, o bien formar parte de la cadena principal polimérica, o bien ser llevados por un sustituyente lateral directamente unido a ésta.

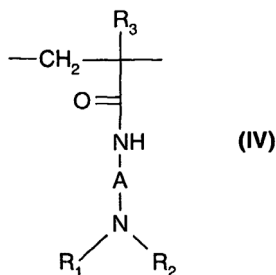
35 Los polímeros catiónicos utilizados tienen generalmente una masa molecular media numérica comprendida entre 500 y 5.10<sup>6</sup> aproximadamente, y preferentemente comprendida entre 10<sup>3</sup> y 3.10<sup>6</sup> aproximadamente.

Entre los polímeros catiónicos, se pueden citar más particularmente los polímeros del tipo poliamina, poliaminoamida y poliamonio cuaternario.

40 Se trata de productos conocidos. Están especialmente descritos en las patentes francesas n° 2.505.348 ó 2.542.997. Entre dichos polímeros, se pueden citar:

45 (1) Los homopolímeros o copolímeros derivados de ésteres o de amidas acrílicos o metacrílicos y que llevan al menos una de las unidades de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) siguientes:





en las cuales:

los R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, designan un átomo de hidrógeno o un radical CH<sub>3</sub>;

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

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o un radical bencilo, y preferentemente un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, y preferentemente metilo o etilo;

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

Los polímeros de la familia (1) pueden contener además una o más unidades derivadas de comonómeros que pueden ser seleccionados entre la familia de las acrilamidas, metacrilamidas, diacetonas acrilamidas, acrilamidas y metacrilamidas substituidas sobre el nitrógeno por alquilos inferiores (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ácidos acrílicos o metacrílicos o sus ésteres, vinilactamas tales como la vinilpirrolidona o la vinilcaprolactama y ésteres vinílicos.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

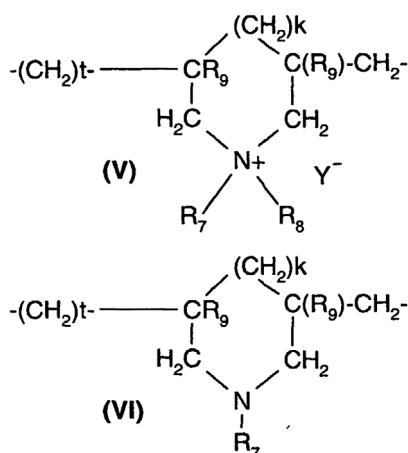
20 (7) Los derivados de poliaminoamidas resultantes de la condensación de polialquilenpoliaminas con ácidos policarboxílicos, seguida de una alquilación mediante agentes bifuncionales. Se pueden citar, por ejemplo, los polímeros de ácido adípico-dialquilaminohidroxialquildialoientriamina en los cuales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

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

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

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

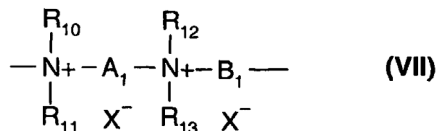
40 (9) Los ciclopolímeros de alquildialilamina o de dialquildialilamonio, tales como los homopolímeros o copolímeros que llevan como constituyente principal de la cadena unidades que responden a las fórmulas (V) o (VI):



45 fórmulas en las cuales k y t son iguales a 0 ó 1, siendo la suma k + t igual a 1; R<sub>9</sub> designa un átomo de hidrógeno o un radical metilo; R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub>, independientemente el uno del otro, designan un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo en el que el grupo alquilo tiene preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo amidoalquilo inferior (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), o R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> pueden designar conjuntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos grupos heterocíclicos, tales como piperidinilo o morfolinilo; R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub>, independientemente el uno del otro, designan preferentemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; Y es un anión, tal como bromuro, cloruro, aceta-

to, borato, citrato, tartrato, bisulfato, bisulfito, sulfato o fosfato. Estos polímeros están especialmente descritos en la patente francesa 2.080.759 y en su certificado de adición 2.190.406. Entre los polímeros antes definidos, se pueden citar más particularmente el homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio vendido bajo la denominación "Merquat 100" por la sociedad Calgon (y sus homólogos de baja masa molecular media ponderal) y los copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y de acrilamida comercializados bajo la denominación "MERQUAT 550".

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



fórmula (VII) en la cual:

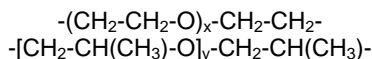
R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, idénticos o diferentes, representan radicales alifáticos, alicíclicos o arilifáticos de 1 a 20 átomos de carbono o radicales hidroxialquilifáticos inferiores, o bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, juntos o por separado, constituyen con los átomos de nitrógeno a los que están unidos heterociclos que contienen eventualmente un segundo heteroátomo distinto del nitrógeno, o bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> representan un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado substituido por un grupo nitrilo, éster, acilo, amida o -CO-O-R<sub>14</sub>-D o -CO-NH-R<sub>14</sub>-D, donde R<sub>14</sub> es un alquileo y D un grupo amonio cuaternario;

A<sub>1</sub> y B<sub>1</sub> representan grupos polimetilénicos de 2 a 20 átomos de carbono, que pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, y que pueden contener, unidos a la cadena principal o intercalados en ella, uno o más anillos aromáticos o uno o más átomos de oxígeno o de azufre o grupos sulfóxido, sulfona, disulfuro, amino, alquil-amino, hidroxilo, amonio cuaternario, ureido, amida o éster, y

X<sup>-</sup> designa un anión derivado de un ácido mineral u orgánico;

A<sub>1</sub>, R<sub>10</sub> y R<sub>12</sub> pueden formar con los dos átomos de nitrógeno a los que están unidos un anillo piperazínico; además, A<sub>1</sub> designa un radical alquileo o hidroxialquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado, B<sub>1</sub> puede igualmente designar un grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- en el cual n está comprendido entre 1 y 100 y preferentemente entre 1 y 50 y D designa:

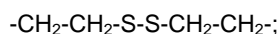
a) un resto de glicol de fórmula: -O-Z-O-, donde Z designa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado o un grupo que responde a una de las fórmulas siguientes:



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: -NH-Y-NH-, donde Y designa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, o bien el radical bivalente



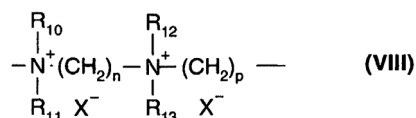
d) un grupo ureileno de fórmula: -NH-CO-NH-.

Preferentemente, X<sup>-</sup> es un anión tal como el cloruro o el bromuro.

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

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

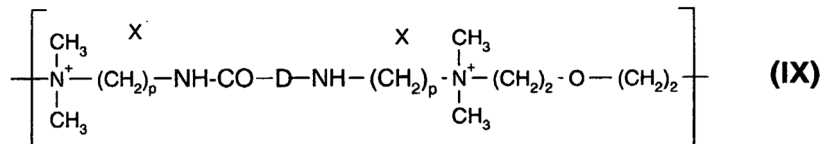
Se pueden utilizar más particularmente los polímeros que están constituidos por unidades recurrentes que responden a la fórmula (VIII) siguiente:



en la cual R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub>, idénticos o diferentes, designan un radical alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente, n y p son números enteros que varían de 2 a 20 aproximadamente y X<sup>-</sup> es un anión derivado de un ácido mineral u orgánico.

5

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



10

en la cual p designa un número entero que varía de 1 a 6 aproximadamente, D puede ser nulo o puede representar un grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CO- donde r designa un número igual a 4 o a 7 y X<sup>-</sup> es un anión.

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

15

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

20

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

(13) Las poliaminas, como el Polyquart H vendido por HENKEL, referenciado bajo el nombre de "POLYETHYLENE-GLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" en el diccionario CTFA.

25

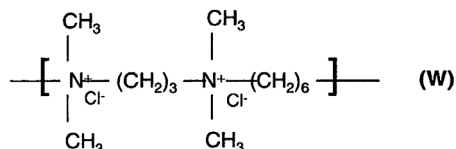
(14) Los polímeros entrecruzados de sales de metacrililoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)trialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amonio, tales como los polímeros obtenidos por homopolimerización del dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado con cloruro de metilo, o por copolimerización de la acrilamida con el dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado con cloruro de metilo, yendo seguida la homo- o la copolimerización de un entrecruzamiento mediante un compuesto con insaturación olefínica, en particular la metilenbisacrilamida. Se puede utilizar más particularmente un copolímero entrecruzado de acrilamida/cloruro de metacrililoaloxietiltrimetilamonio (20/80 en peso) en forma de dispersión que contiene un 50% en peso de dicho copolímero en aceite mineral. Esta dispersión está comercializada bajo la denominación de "SALCARE<sup>®</sup> SC 92" por la Sociedad ALLIED COLLOIDS. También se puede utilizar un homopolímero entrecruzado de cloruro de metacrililoaloxietiltrimetilamonio que contiene aproximadamente un 50% en peso del homopolímero en aceite mineral o en un éster líquido. Estas dispersiones están comercializadas bajo las denominaciones de "SALCARE<sup>®</sup> SC 95" y "SALCARE<sup>®</sup> SC 96" por la Sociedad ALLIED COLLOIDS.

35

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

40

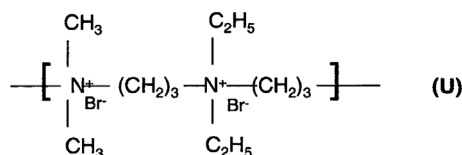
Entre todos los polímeros catiónicos susceptibles de ser utilizados en el marco de la presente invención, se prefiere utilizar los polímeros de las familias (1), (9), (10) (11) y (14) y aún más preferiblemente los polímeros con las unidades recurrentes de las fórmulas (W) y (U) siguientes:



45

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





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

## 5 Polímeros anfotéricos

Los polímeros anfotéricos utilizables según la presente invención pueden ser seleccionados entre los polímeros que llevan unidades K y M repartidas estadísticamente en la cadena polimérica, donde K designa una unidad derivada de un monómero que lleva al menos un átomo de nitrógeno básico y M designa una unidad derivada de un monómero ácido que lleva uno o más grupos carboxílicos o sulfónicos, o bien K y M pueden designar grupos derivados de monómeros zwitteriónicos de carboxibetaínas o de sulfobetaínas;

K y M pueden igualmente designar una cadena polimérica catiónica que lleva grupos amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria, en la cual al menos uno de los grupos amina lleva un grupo carboxílico o sulfónico unido por medio de un radical hidrocarbonado, o bien K y M forman parte de una cadena de un polímero con unidad etileno- $\alpha,\beta$ -dicarboxílica donde uno de los grupos carboxílicos ha reaccionado con una poliamina que lleva uno o más grupos amina primaria o secundaria.

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

(1) Los polímeros resultantes de la copolimerización de un monómero derivado de un compuesto vinílico portador de un grupo carboxílico, tal como más particularmente el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico y el 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 los dialquilaminoalquilmetacrilato y -acrilato y las dialquilaminoalquilmetacrilamida y -acrilamida. Tales compuestos están descritos en la patente americana n° 3.836.537. Se puede citar también el copolímero de acrilato de sodio/cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio vendido bajo la denominación POLYQUART KE 3033 por la Sociedad HENKEL.

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

(2) Los polímeros que llevan unidades derivadas:

- a) de al menos un monómero seleccionado entre las acrilamidas o las metacrilamidas sustituidas sobre 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 del metacrilato de dimetilaminoetilo con sulfato de dimetilo o dietilo.

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

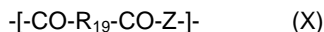
Los comonómeros ácidos son seleccionados más particularmente entre los ácidos acrílico, metacrílico, crotónico, itacónico, maleico y fumárico, así como los monoésteres de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono de los ácidos o de los anhídridos maleico o fumárico.

Los comonómeros básicos preferidos son metacrilatos de aminoetilo, de butilaminoetilo, de N,N'-dimetilaminoetilo o de N-terc-butilaminoetilo.

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

(3) Las poliaminoamidas entrecruzadas y alquiladas parcial o totalmente derivadas de poliaminoamidas de fórmula

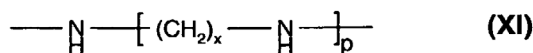
general:



5 donde R<sub>19</sub> representa un radical divalente derivado de un ácido dicarboxílico saturado, de un ácido alifático mono- o dicarboxílico con doble enlace etilénico, de un éster de un alcohol inferior de 1 a 6 átomos de carbono de estos ácidos o de un radical derivado de la adición de uno cualquiera de dichos ácidos con una amina bis-primaria o bis-secundaria, y Z designa un radical de una polialquilenpoliamina bis-primaria, mono- o bis-secundaria, y preferentemente representa:

10

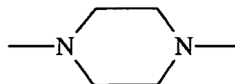
a) en proporciones de un 60 a un 100% molar, el radical



15

donde x=2 y p=2 ó 3, o bien x=3 y p=2, derivando este radical de la dietilentriamina, de la trietilentetraamina o de la dipropilenti-tri-aminina;

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



20

c) en proporciones de un 0 a un 20% molar, el radical -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH- derivado de la hexametilendiamina, estando estas poliaminoaminas entrecruzadas por adición de un agente entrecruzante bifuncional seleccionado entre las epihalohidrinias, los diepóxidos, los dianhídridos y los derivados bis-insaturados, por medio de 0,025 a 0,35 moles de agente entrecruzante por grupo amina de la poliaminoamida, y alquiladas por acción del ácido acrílico, del ácido cloracético o de una alcanosultona o de sus sales.

25

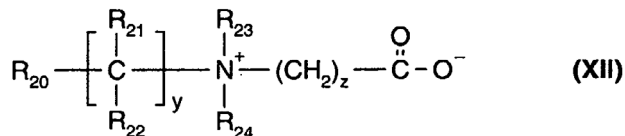
Los ácidos carboxílicos saturados son preferentemente seleccionados entre los ácidos de 6 a 10 átomos de carbono, tales como el ácido adípico, 2,2,4-trimetiladípico y 2,4,4-trimetiladípico y tereftálico y los ácidos con doble enlace etilénico, como por ejemplo los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico.

30

Las alcanosultonas utilizadas en la alquilación son preferentemente la propano- o la butano-sultona y las sales de los agentes de alquilación son preferentemente las sales de sodio o de potasio.

35

(4) Los polímeros que llevan unidades zwitteriónicas de fórmula:



40

en la cual R<sub>20</sub> 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<sub>21</sub> y R<sub>22</sub> representan un átomo de hidrógeno, metilo, etilo o propilo; y R<sub>23</sub> y R<sub>24</sub> representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, de tal forma que la suma de los átomos de carbono en R<sub>23</sub> y R<sub>24</sub> no pase de 10.

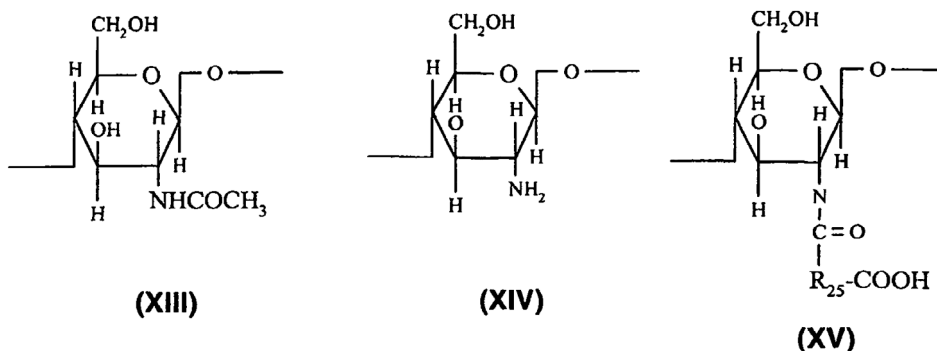
45

Los polímeros que contienen tales unidades pueden también llevar unidades derivadas de monómeros no zwitteriónicos, tales como el acrilato o el metacrilato de dimetil- o dietil-aminoetilo o alquil-acrilatos o -metacrilatos, acrilamidas o metacrilamidas o el acetato de vinilo.

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

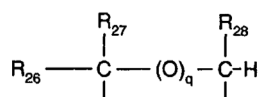
50

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



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

5



donde q= 0 ó 1;

10

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

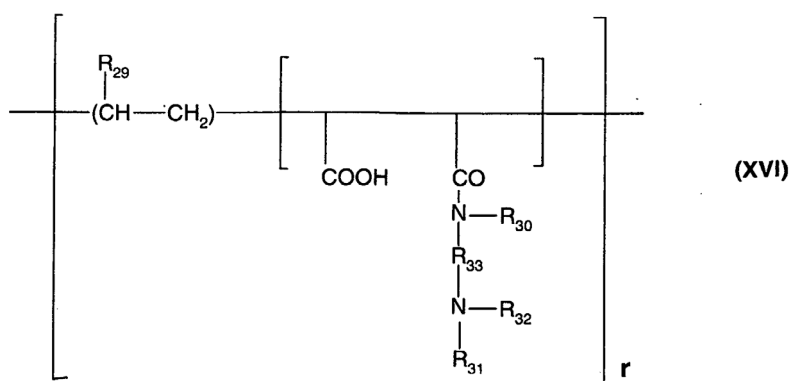
15

o, si q=1, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> y R<sub>28</sub> representan cada uno un átomo de hidrógeno, así como las sales formadas por estos compuestos con bases o ácidos.

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

20

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



25

donde R<sub>29</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O o fenilo; R<sub>30</sub> designa hidrógeno o un radical alquilo inferior, tal como metilo o etilo; R<sub>31</sub> designa hidrógeno o un radical alquilo inferior, tal como metilo o etilo; R<sub>32</sub> designa un radical alquilo inferior, tal como metilo o etilo, o un radical que responde a la fórmula: -R<sub>33</sub>-N(R<sub>31</sub>)<sub>2</sub>, representando R<sub>33</sub> un grupo -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- y teniendo R<sub>31</sub> los significados mencionados anteriormente,

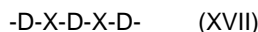
30

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 preferentemente entre 1.000 y 1.000.000.

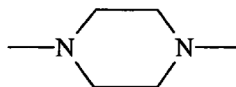
(8) Polímeros anfotéricos del tipo -D-X-D-X- seleccionados entre:

35

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



donde D designa un radical

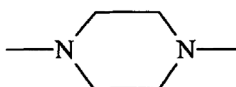


5 y X designa el símbolo E o E'; E o E', idénticos o diferentes, designan un radical bivalente, que es un radical alquile-  
no de cadena lineal o ramificada de hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal no substituida o substituida  
10 por grupos hidroxilo y que puede llevar además átomos de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

b) los polímeros de fórmula:



15 donde D designa un radical



20 y X designa el símbolo E o E' y al menos una vez E'; E tiene el significado indicado anteriormente y E' es un radical  
bivalente, que es un radical alquile no de cadena lineal o ramificada de hasta 7 átomos de carbono en la cadena  
principal, substituida o no por uno o más radicales hidroxilo y que lleva uno o más átomos de nitrógeno, estando  
substituido el átomo de nitrógeno por una cadena de alquilo interrumpida eventualmente por un átomo de oxígeno  
25 que lleva obligatoriamente una o más funciones carboxilo o una o más funciones hidroxilo, y betainizada por reac-  
ción con el ácido cloracético o el cloracetato de sodio.

(9) Los copolímeros de alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) vinil éter/anhídrido maleico modificado parcialmente por semiamidación con una  
N,N-dialquilaminoalquilamina, tal como la N,N-dimetilaminopropilamina, o por semiesterificación con una N,N-  
dialcanolamina. Estos copolímeros pueden también llevar otros comonómeros vinílicos, tales como la vinilcaprolac-  
tama.

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

La composición puede también incluir una cantidad eficaz de otros agentes, por otra parte anteriormente conocidos  
35 en coloración directa o de oxidación, tales como diversos adyuvantes habituales, como secuestrantes, tales como el  
EDTA y el ácido etidróico, filtros UV, ceras, siliconas volátiles o no, cíclicas o lineales o ramificadas, organomodifi-  
cadas o no y diferentes de las de la presente invención, conservantes, ceramidas, pseudoceramidas, aceites vegeta-  
les, minerales o de síntesis, las vitaminas o provitaminas como el pantenol y opacificantes.

40 Dicha composición puede igualmente incluir agentes reductores o antioxidantes. Éstos pueden ser seleccionados,  
en particular, entre el sulfito de sodio, el ácido tioglicólico, el ácido tioláctico, el bisulfito de sodio, el ácido deshidro-  
ascórbico, la hidroquinona, la 2-metilhidroquinona, la terc-butilhidroquinona y el ácido homogentísico, y están enton-  
ces generalmente presentes en cantidades de aproximadamente el 0,05 al 3% en peso con respecto al peso total de  
la composición.

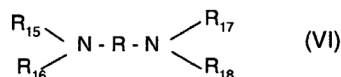
45 Por supuesto, el experto en la técnica velará por seleccionar el o los eventuales compuestos complementarios men-  
cionados anteriormente de tal forma que las propiedades ventajosas intrínsecamente ligadas a la composición tintó-  
rea según la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las adiciones contempladas.

50 En la composición lista para su empleo o en la composición oxidante, el agente oxidante es preferentemente selec-  
cionado entre el grupo formado por el peróxido de urea, los bromatos o ferricianuros de metales alcalinos y las per-  
sales, tales como los perboratos y los persulfatos. La utilización del peróxido de hidrógeno resulta particularmente  
preferida. Este agente oxidante está ventajosamente constituido por una solución de agua oxigenada cuyo título  
puede variar, más particularmente, de aproximadamente 1 a 40 volúmenes, y aún más preferiblemente de aproxi-  
madamente 5 a 40.

55 Se pueden utilizar igualmente a modo de agente oxidante una o más enzimas de oxidorreducción tales como las  
lacasas, las peroxidadas y las oxidorreductasas de 2 electrones (tales como la uricasa), si es el caso en presencia  
de su donador o cofactor respectivo.

El pH de la composición lista para su empleo y aplicada sobre las fibras queratínicas [composición resultante de la mezcla de la composición tintórea y de la composición oxidante] está generalmente comprendido entre los valores 4 y 11. Está preferentemente comprendido entre 6 y 10 y puede ser ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes bien conocidos en el estado de la técnica de tinción de las fibras queratínicas.

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



donde R es un resto propileno eventualmente substituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> y R<sub>18</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

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

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

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

**EJEMPLO 1:**

Se preparó la composición de tinción directa siguiente: (expresada en gramos de materia activa)

|   |     |
|---|-----|
| Colorante directo: Basic Blue 99.....   | 0,1 |
| Polidimetilsiloxano de fórmula (II) según la invención vendido bajo la denominación SLM 28020® por la sociedad WACKER.....                | 2   |
| Etanol.....   | 20  |
| Goma de guar hidroxipropilada: Jaguar HP60®, vendida por AQUALON.....   | 1   |
| Alquil(C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> )poliglucósido en solución acuosa al 60% de materia activa: Oramix CG110®, vendido por SEPPIC..... | 8   |
| 2-Amino-2-metil-1-propanol.....c.s.....pH.....  | 7,5 |
| Agua desmineralizada.....c.s.p.....   | 100 |

Se aplicó esta composición sobre mechones de cabellos grises naturales blancos en un 90% durante 30 minutos. Se aclararon entonces los cabellos, se lavaron con un champú estándar y se secaron después.

Se obtuvo una tonalidad azul muy resistente a varias aplicaciones de champú.

Por otra parte, el estado cosmético de las fibras fue muy satisfactorio.

**EJEMPLO 2:**

Se preparó la tinción de oxidación siguiente:

(expresada en gramos de materia activa)

|   |       |
|---|-------|
| Parafenilendiamina.....   | 0,108 |
| 2-Metil-5-aminofenol.....   | 0,123 |
| Polidimetilsiloxano de fórmula (I) según la invención propuesto bajo la denominación BELSIL ADM 652® por la sociedad WACKER.....          | 2     |
| Etano.....  | 20    |
| Alquil(C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> )poliglucósido en solución acuosa al 60% de materia activa: Oramix CG110®, vendido por SEPPIC..... | 3,6   |
| Alcohol bencílico.....  | 2     |
| Polietilenglicol con 8 moles de óxido de etileno.....   | 3     |
| Metabisulfito de sodio en solución acuosa al 35% de materia activa.....   | 0,227 |
| Sal pentasódica del ácido dietilentriaminopentaacético.....   | 0,48  |
| Amoníaco al 20% en NH <sub>3</sub> .....  | 6,8   |
| Agua desmineralizada..... c.s.p.....  | 100   |

5 Se mezcló esta composición, peso a peso, con agua oxigenada de 20 volúmenes. El pH final de la mezcla fue de 9,5.

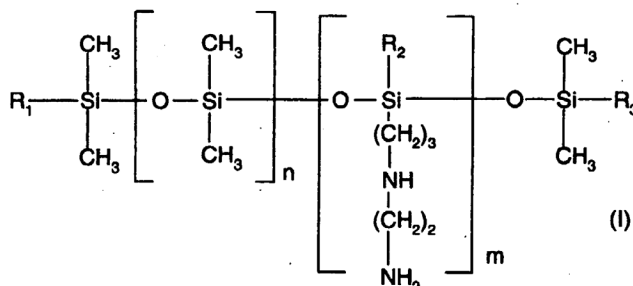
Se aplicó luego la mezcla sobre cabellos grises blancos en un 90% y se dejó reposar durante 30 minutos.

10 Se lavaron entonces los cabellos con un champú estándar y se aclararon con agua y se secaron después.

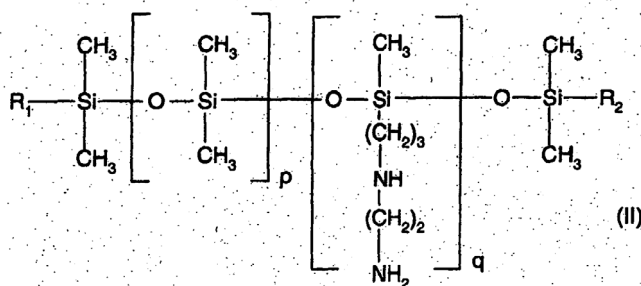
Se tiñeron en una tonalidad rojo-violácea, resistente a varias aplicaciones de champú, y las fibras presentaron un estado cosmético muy satisfactorio.

REIVINDICACIONES

1. Composición de tinción para fibras queratínicas humanas, que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante directo o al menos un colorante de oxidación, **caracterizada por** contener además al menos una silicona aminada de las fórmulas (I) o (II) siguientes:



fórmula (I) en la cual:  
 m y n son números tales que la suma (n + m) varía de 1 a 1.000, designando n un número de 0 a 999 y designando m un número de 1 a 1.000;  
 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, designando uno al menos de los radicales R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> un radical alcoxi;



fórmula (II) en la cual:  
 p y q son números tales que la suma (p + q) varía de 1 a 1.000, designando p un número de 0 a 999 y designando q un número de 1 a 1.000;  
 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, diferentes, representan un radical hidroxilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, designando uno al menos de los radicales R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> un radical alcoxi.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada por** designar el radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> el radical metoxi.
3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** estar comprendida la razón molar hidroxilo/alcoxi para las siliconas aminadas de fórmula (I) entre 0,2:1 y 0,4:1.
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada por** estar comprendida la razón molar hidroxilo/alcoxi para las siliconas aminadas de fórmula (II) entre 1:0,8 y 1:1,1.
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por** presentar la silicona aminada de fórmula (I) una masa molecular media ponderal de 2.000 a 1.000.000.
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 y 4, **caracterizada por** presentar la silicona aminada de fórmula (II) una masa molecular media ponderal de 2.000 a 200.000.
7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** estar la silicona aminada de fórmula (I) o (II) en forma de emulsión de aceite-en-agua que contiene agentes tensioactivos.
8. Composición según la reivindicación 7, **caracterizada por** incluir la emulsión al menos un agente tensioactivo catiónico y/o no iónico.
9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 7 ó 8, **caracterizada por** tener las partículas de silicona en la emulsión un tamaño de 3 nm a 500 nanómetros.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** estar presente la silicona aminada de fórmula (I) o (II) en la composición de tinción en una cantidad del 0,01 al 20% en peso del peso total de la composición.

5 11. Composición según la reivindicación 10, **caracterizada por** estar presente en una cantidad del 0,1 al 15% en peso del peso total de la composición.

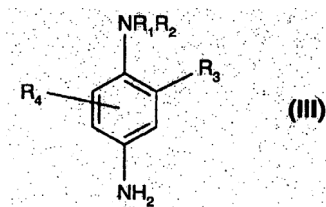
12. Composición según la reivindicación 11, **caracterizada por** estar presente en una cantidad del 0,5 al 10% en peso del peso total de la composición.

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

14. Composición según la reivindicación 13, **caracterizada por** incluir al menos una base de oxidación.

15. Composición según la reivindicación 14, **caracterizada por** seleccionar las bases de oxidación entre las orto- o para-fenilendiaminas, las bases dobles, los orto- o para-aminofenoles y las bases heterocíclicas, así como las sales de adición de estos compuestos con un ácido.

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



donde:

25 R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxi alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxi alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-aminofenilo;

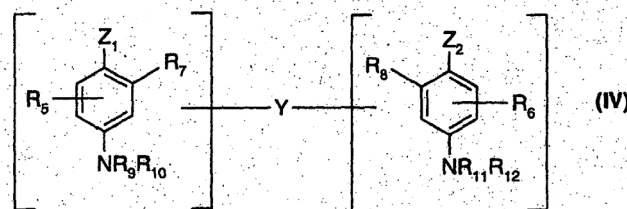
R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxi alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxi alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por un grupo nitrogenado;

30 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden igualmente formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 eslabones eventualmente sustituido por uno o más grupos alquilo, hidroxilo o ureido;

R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfo, carboxi, monohidroxi alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxi alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acetilaminoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mesilaminoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o carbamoilaminoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

35 R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

17. Composición según la reivindicación 15, **caracterizada por** seleccionar las bases dobles entre los compuestos de la estructura (IV) siguiente:



40 en la cual:

- Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o -NH<sub>2</sub>, que puede estar sustituido por un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o por un brazo de unión Y;

45 - el brazo de unión Y representa una cadena de alquileo de 1 a 14 átomos de carbono lineal o ramificada, que puede estar interrumpida por, o acabar en, uno o más grupos nitrogenados y/o uno o más heteroátomos tales como átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, y eventualmente sustituida por uno o más radicales hidroxilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

- R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxi alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxi alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un brazo de unión Y;

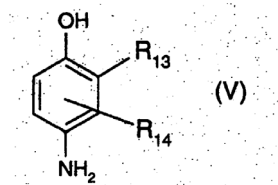
50 - R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un brazo de unión Y o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;



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

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

5



en la cual:

R<sub>13</sub> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como el flúor o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxi-*alquilo* C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)*alquilo*(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

10 R<sub>14</sub> representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno tal como el flúor o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohidroxi-*alquilo* C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polihidroxi-*alquilo* C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cianoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)*alquilo* (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

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

15

20. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, **caracterizada por** estar presentes las bases de oxidación en concentraciones que van del 0,0005 al 12% en peso con respecto al peso total de la composición.

21. Composición según la reivindicación 13, **caracterizada por** seleccionar los copulantes entre las metafenilendiaminas, los metaaminofenoles, los metadifenoles, los copulantes heterocíclicos y las sales de adición de estos compuestos con un ácido.

20

22. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 21, **caracterizada por** estar presentes los copulantes en concentraciones que van del 0,0001 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

25

23. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 22, **caracterizada por** seleccionar las sales de adición con un ácido de los colorantes de oxidación entre los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los tartratos, los lactatos y los acetatos.

30 24. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** seleccionar el colorante directo entre los colorantes directos nitrados bencénicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos quinónicos, los colorantes directos azínicos, los colorantes directos triarilmetánicos, los colorantes directos indoamínicos y los colorantes directos naturales.

35 25. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por** seleccionar el colorante directo entre los colorantes directos antraquinónicos neutros, ácidos o catiónicos.

26. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** estar presentes el o los colorantes directos en concentraciones que van del 0,001 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

40

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

45

28. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** contener además un agente oxidante y por estar lista para su empleo.

50 29. Composición según la reivindicación 28 **caracterizada por** seleccionar el agente oxidante entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos o ferricianuros de metales alcalinos, las persales y las enzimas de oxidorreducción, eventualmente con su donador o cofactor respectivo.

30. Composición según la reivindicación 29, **caracterizada por** ser el agente oxidante el peróxido de hidrógeno.

55 31. Composición según la reivindicación 30 **caracterizada por** ser el agente oxidante una solución de agua oxigenada cuyo título varía de 1 a 40 volúmenes.

32. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** poseer un pH de 4 a

11.

5 33. Procedimiento de tinción de las fibras queratínicas humanas, **caracterizado por** consistir en aplicar sobre las fibras una composición colorante que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante directo y además al menos una silicona aminada de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

10 34. Procedimiento de tinción de las fibras queratínicas humanas, **caracterizado por** consistir en aplicar sobre las fibras al menos una composición colorante que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante directo o al menos un colorante de oxidación y además al menos una silicona aminada de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, siendo revelado el color a pH alcalino, neutro o ácido con ayuda de una composición que contiene al menos un agente oxidante y que se mezcla justo en el momento de su empleo con la composición colorante o que se aplica secuencialmente sin aclarado intermedio.

15 35. Procedimiento según la reivindicación 34, **caracterizado por** consistir en aplicar sobre las fibras queratínicas, secas o húmedas, la composición colorante o la lista para su empleo, preparada extemporáneamente en el momento de su empleo a partir de las composiciones colorante y oxidante, en dejarla actuar durante un tiempo de reposo que varía de 1 a 60 minutos aproximadamente y en aclarar las fibras, lavarlas luego eventualmente con champú, aclararlas de nuevo después y secarlas.

20 36. Dispositivo de dos compartimentos o «kit» para la tinción de las fibras queratínicas humanas, **caracterizado por** comprender un compartimento que contiene una composición que incluye, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante directo o al menos un colorante de oxidación y al menos una silicona aminada de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, y otro compartimento que contiene una composición que incluye, en un medio cosméticamente aceptable, un agente oxidante.

25 37. Dispositivo de tres compartimentos o «kit» para la tinción de las fibras queratínicas humanas, **caracterizado por** comprender un primer compartimento que contiene una composición que incluye, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante directo o al menos un colorante de oxidación, un segundo compartimento que contiene una composición que incluye, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un agente oxidante y un tercer compartimento que contiene una composición que incluye, en un medio cosméticamente aceptable, al menos una silicona aminada de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

30