



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 775**

51 Int. Cl.:

A61K 8/41 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

A61K 8/87 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04291086 .9**

96 Fecha de presentación : **27.04.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1473024**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2004**

54

Título: **Composición tintórea que contiene 2-cloro-6-metil-3-aminofenol.**

30

Prioridad: **29.04.2003 FR 03 05241**

73

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

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.11.2011

72

Inventor/es: **Audousset, Marie-Pascale**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.11.2011

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 367 775 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 tintórea que contiene 2-cloro-6-metil-3-aminofenol

- 5 La invención tiene por objeto una composición para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que contiene 2-cloro-6-metil-3-aminofenol a modo de copulante, una primera base de oxidación seleccionada entre la para-fenilendiamina y la para-toluendiamina, una segunda base de oxidación seleccionada entre la N,N-bis(β -hidroxietil)-para-fenilendiamina y la 2-(β -hidroxietil)-para-fenilendiamina a modo de segunda base de oxidación y un polímero espesante asociativo.
- 10 Es conocida la tinción de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, con composiciones tintóreas que contienen precursores de colorante de oxidación, generalmente llamados bases de oxidación, tales como orto- o para-fenilendiaminas, orto- o para-aminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son compuestos incoloros o poco coloreados que, asociados a productos oxidantes, pueden dar lugar por un proceso de condensación oxidativa a compuestos coloreados.
- 15 Se sabe igualmente que se pueden hacer variar las tonalidades obtenidas con estas bases de oxidación asociándolas a copulantes o modificadores de coloración, siendo estos últimos seleccionados especialmente entre las meta-diaminas aromáticas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles y ciertos compuestos heterocíclicos, tales como compuestos indólicos.
- 20 La variedad de las moléculas puestas en juego a nivel de las bases de oxidación y de los copulantes permite la obtención de una rica paleta de colores.
- 25 La coloración llamada "permanente" obtenida gracias a estos colorantes de oxidación debe por otra parte satisfacer un cierto número de exigencias. Así, no debe presentar inconvenientes en el plano toxicológico y debe permitir obtener tonalidades en la intensidad deseada y presentar una buena persistencia frente a los agentes exteriores, tales como la luz, las inclemencias del tiempo, el lavado, las ondulaciones permanentes, la transpiración y las fricciones.
- 30 Los colorantes deben también permitir cubrir el cabello blanco y ser por último lo menos selectivos posible, es decir, permitir obtener diferencias de coloración lo más débiles posible a todo lo largo de una misma fibra queratínica, que está, en general, diferentemente sensibilizada (es decir, deteriorada) entre su punta y su raíz.
- 35 Ya se propusieron, especialmente en la solicitud de patente alemana DE 30 16 008, composiciones para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que contienen 2-cloro-6-metil-3-aminofenol o 2-metil-6-cloro-3-aminofenol a modo de copulante, en asociación con al menos una base de oxidación seleccionada entre las bases de oxidación clásicamente utilizadas para la tinción de oxidación, tales como, por ejemplo, ciertas para-fenilendiaminas, el para-aminofenol o bases de oxidación heterocíclicas.
- 40 La solicitud de patente WO 96/15765 describe composiciones para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que contienen 2-cloro-6-metil-3-aminofenol a modo de copulante y 2-(β -hidroxietil)-para-fenilendiamina a modo de base de oxidación.
- 45 La solicitud de patente EP 0.966.251 describe composiciones para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que contienen 2-cloro-6-metil-3-aminofenol a modo de copulante asociado a al menos dos bases de oxidación de naturaleza diferente seleccionadas entre las para-fenilendiaminas, las bases dobles, los para-aminofenoles, los orto-aminofenoles y las bases de oxidación heterocíclicas.
- 50 Tales composiciones no son, sin embargo, enteramente satisfactorias, especialmente desde el punto de vista de la persistencia de las coloraciones obtenidas frente a las diversas agresiones que puede sufrir el cabello, y en particular frente a los champús, a la luz, al sudor y a las deformaciones permanentes, y desde el punto de vista de la potencia de las coloraciones obtenidas.
- 55 El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que no presenten los inconvenientes de las de la técnica anterior. En particular, el objetivo de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones que conduzcan a coloraciones de tonalidades variadas, cromáticas, potentes, estéticas, poco selectivas y que resistan bien a las diversas agresiones que puede sufrir el cabello, tales como los champús, la luz, el sudor y las deformaciones permanentes.
- 60 Se alcanza este objetivo con la presente invención, que tiene por objeto una composición para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que contiene, en un medio de tinción apropiado:
- al menos un copulante seleccionado entre el 2-cloro-6-metil-3-aminofenol y sus sales de adición;
 - al menos una primera base de oxidación seleccionada entre la para-fenilendiamina, la para-

- toluendiamina y sus sales de adición;
- al menos una segunda base de oxidación seleccionada entre la N,N-bis(β -hidroxietil)-para-fenilendiamina, la 2-(β -hidroxietil)-para-fenilendiamina y sus sales de adición, y
- al menos un polímero espesante asociativo.

5

La composición de la presente invención permite en particular obtener una coloración de las fibras queratínicas cromática, muy potente, poco selectiva y tenaz.

10

La invención tiene también por objeto un procedimiento de tinción de oxidación de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que utiliza esta composición.

Otro objeto de la invención es la utilización de la composición de la presente invención para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello.

15

Los polímeros asociativos utilizables según la invención son polímeros hidrosolubles o hidrodispersables capaces, en un medio acuoso, de asociarse reversiblemente entre sí o con otras moléculas. Su estructura química comprende zonas hidrófilas y zonas hidrófobas caracterizadas por al menos una cadena grasa C_8 - C_{30} y preferentemente C_{10} - C_{30} .

20

Estos polímeros proceden, o bien de una polimerización por radicales o de una policondensación a partir de al menos un monómero, uno al menos de los cuales posee una cadena grasa C_8 - C_{30} , preferentemente C_{10} - C_{30} , o bien de la injertación sobre un polímero, preferentemente polihidroxilado, de un compuesto que lleva al menos una cadena grasa C_8 - C_{30} , preferentemente C_{10} - C_{30} .

25

Se entiende por "polímero espesante" un polímero que presenta ventajosamente en solución o en dispersión, al 5% de materia activa en agua, una viscosidad medida por medio del reómetro Rheomat RM 180, a 25°C, al menos igual a 500 cP, a una razón de cizallamiento de 100 s⁻¹.

30

Los polímeros asociativos según la invención pueden ser aniónicos, catiónicos, anfotéricos o no iónicos. Preferentemente, los polímeros asociativos son aniónicos, catiónicos o no iónicos.

Entre los polímeros asociativos de tipo aniónico, se pueden citar:

35

- (I) Los que llevan al menos una unidad hidrófila y al menos una unidad éter de alilo de cadena grasa, más particularmente aquéllos cuya unidad hidrófila está constituida por un monómero aniónico insaturado etilénico, más particularmente aún por un ácido carboxílico vinílico y muy particularmente por un ácido acrílico o un ácido metacrílico o las mezclas de éstos, y donde la unidad éter de alilo de cadena grasa corresponde al monómero de la fórmula (V) siguiente:

40



donde:

45

- R' designa H o CH₃;
- B designa el radical etilenoxi;
- n es nulo o designa un número entero de 1 a 100;
- R designa un radical hidrocarbonado seleccionado entre los radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo o cicloalquilo de 8 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 24 y más particularmente aún de 12 a 18 átomos de carbono.

50

Una unidad de fórmula (V) más particularmente preferida es una unidad en la cual R' designa H, n es igual a 10 y R designa un radical estearilo (C₁₈).

Se describen y preparan polímeros asociativos aniónicos de este tipo, según un procedimiento de polimerización en emulsión, en la patente EP-0.216.479.

55

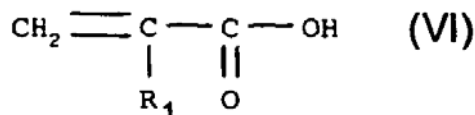
Entre estos polímeros asociativos aniónicos, se prefieren particularmente según la invención los polímeros formados a partir de un 20 a un 60% en peso de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, de un 5 a un 60% en peso de (met)acrilatos de alquilos inferiores, de un 2 a un 50% en peso de éter de alilo de cadena grasa de fórmula (V) y de un 0 a un 1% en peso de un agente entrecruzante, que es un monómero insaturado polietilénico copolimerizable bien conocido, como el ftalato de dialilo, el (met)acrilato de alilo, el divinilbenceno, el dimetacrilato de (poli)etilenglicol y la metilénbisacrilamida.

60

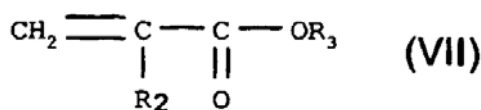
Entre estos últimos, se prefieren muy particularmente los terpolímeros entrecruzados de ácido metacrílico, de acrilato de etilo y de polietilenglicol (10 OE) éter de alcohol estearílico (Steareth 10), especialmente los vendidos por la sociedad ALLIED COLLOIDS bajo las denominaciones SALCARE SC 80® y SALCARE SC90®, que son emulsiones acuosas al 30% de un terpolímero entrecruzado

de ácido metacrílico, de acrilato de etilo y de steareth-10-alil éter (40 / 50 / 10).

- (II) Los que llevan al menos una unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico y al menos una unidad hidrófoba de tipo éster de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado. Preferentemente, estos polímeros son seleccionados entre aquéllos cuya unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico corresponde al monómero de la fórmula (VI) siguiente:



donde R₁ designa H o CH₃ o C₂H₅, es decir, unidades de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido etacrílico, y cuya unidad hidrófoba de tipo éster de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado corresponde al monómero de la fórmula (VII) siguiente:



donde:

- R₂ designa H o CH₃ o C₂H₅, es decir, unidades de acrilatos, metacrilatos o etacrilatos, y preferentemente H (unidades de acrilatos) o CH₃ (unidades de metacrilatos);
- designando R₃ un radical alquilo C₁₀-C₃₀, y preferentemente C₁₂-C₂₂.

Como ésteres de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácidos carboxílicos insaturados según la invención, se incluyen, por ejemplo, el acrilato de laurilo, el acrilato de estearilo, el acrilato de decilo, el acrilato de isodecilo, el acrilato de dodecilo y los metacrilatos correspondientes, el metacrilato de laurilo, el metacrilato de estearilo, el metacrilato de decilo, el metacrilato de isodecilo y el metacrilato de dodecilo.

Se describen y preparan polímeros aniónicos de este tipo, por ejemplo, según las patentes US-3.915.921 y 4.509.949.

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

- (i) esencialmente ácido acrílico;
- (ii) un éster de la fórmula (VII) antes descrita y en la cual R₂ designa H o CH₃, designando R₃ un radical alquilo de 12 a 22 átomos de carbono;
- (iii) y un agente entrecruzante, que es un monómero insaturado polietilénico copolimerizable bien conocido, como el ftalato de dialilo, el (met)acrilato de alilo, el divinilbenceno, el dime-tacrilato de (poli)etilenglicol y la metilenbisacrilamida.

Entre este tipo de polímeros asociativos aniónicos, se utilizarán más particularmente los constituidos por un 95 a un 60% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), por un 4 a un 40% en peso de acrilato de alquilo C₁₀-C₃₀ (unidad hidrófoba) y por un 0 a un 6% en peso de monómero polimerizable entrecruzante, o bien los constituidos por un 98 a un 96% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), por un 1 a un 4% en peso de acrilato de alquilo C₁₀-C₃₀ (unidad hidrófoba) y por un 0,1 a un 0,6% en peso de monómero polimerizable entrecruzante, tal como los descritos anteriormente.

Entre dichos polímeros anteriores, se prefieren muy particularmente según la presente invención los productos vendidos por la sociedad GOODRICH bajo las denominaciones comerciales PEMULEN TR1®, PEMULEN TR2® y CARBOPOL 1382®, y aún más preferiblemente el PEMULEN TR1®, y el producto vendido por la sociedad S.E.P.P.I.C. bajo la denominación COATEX SX®.

- (III) Los terpolímeros de anhídrido maleico/α-olefina C₃₀-C₃₈/maleato de alquilo, tales como el producto (copolímero de anhídrido maleico/α-olefina C₃₀-C₃₈/maleato de isopropilo) vendido bajo la denominación PERFORMA V 1608® por la sociedad NEWPHASE TECHNOLOGIES.
- (IV) Los terpolímeros acrílicos que incluyen:

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

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

(c) aproximadamente de un 0,5 a un 60% en peso de un monouretano no iónico, que es el producto de reacción de un tensioactivo monohídrico con un monoisocianato con insaturación monoetilénica;

tales como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0.173.109, y más particularmente el descrito en el ejemplo 3, a saber, un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de metilo/dimetilmetaisopropenilbencilisocianato de alcohol behenílico etoxilado (40 OE) en dispersión acuosa al 25%.

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

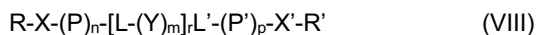
Preferiblemente, estos compuestos incluyen igualmente como monómero un éster de ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica y de alcohol C₁-C₄.

A modo de ejemplo de este tipo de compuesto, se puede citar el ACULYN 22®, vendido por la sociedad ROHM & HAAS, que es un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo/metacrilato de estearilo oxialquilinado.

- (VI) Los poliuretanos asociativos de carácter aniónico, tales como el VISCOPHOBE DB 1000 de la sociedad UNION CARBIDE.

Entre los polímeros asociativos de tipo catiónico, se pueden citar:

- (I) Los poliuretanos asociativos catiónicos cuya familia fue descrita por la solicitante en la solicitud de patente francesa FR 0.009.609. Ésta puede ser representada por la fórmula general (VIII) siguiente:



donde:

- R y R', idénticos o diferentes, representan un grupo hidrofóbico o un átomo de hidrógeno;
- X y X', idénticos o diferentes, representan un grupo que lleva una función amina portadora o no de un grupo hidrofóbico, o también el grupo L";
- L, L' y L", idénticos o diferentes, representan un grupo derivado de un diisocianato;
- P y P', idénticos o diferentes, representan un grupo que lleva una función amina portadora o no de un grupo hidrofóbico;
- Y representa un grupo hidrofílico;
- r es un número entero comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 1 y 50 y en particular entre 1 y 25;
- n, m, y p valen cada uno independientemente de los otros entre 0 y 1.000; conteniendo la molécula al menos una función amina protonada o cuaternizada y al menos un grupo hidrofóbico.

En un modo de realización preferido de estos poliuretanos, los únicos grupos hidrofóbicos son los grupos R y R' en los extremos de la cadena.

Una familia preferida de poliuretanos asociativos catiónicos es la correspondiente a la fórmula (VIII) descrita anteriormente y en la cual:

- R y R' representan ambos independientemente un grupo hidrofóbico,
- X y X' representan cada uno un grupo L",
- n y p valen entre 1 y 1.000 y
- L, L', L", P, P', Y y m tienen el significado indicado anteriormente.

Otra familia preferida de poliuretanos asociativos catiónicos es la correspondiente a la fórmula (VIII) anterior en la cual:

- R y R' representan ambos independientemente un grupo hidrofóbico,
- X y X' representan cada uno un grupo L",
- n y p valen 0 y
- L, L', L", Y y m tienen el significado indicado anteriormente.

El hecho de que n y p valgan 0 significa que estos polímeros no llevan unidades derivadas de un monómero con

función amina, incorporado al polímero durante la policondensación. Las funciones amina protonadas de estos poliuretanos resultan de la hidrólisis de funciones isocianato, en exceso, en el extremo de la cadena, seguida de la alquilación de las funciones amina primaria formadas por agentes alquilantes con grupo hidrofóbico, es decir, compuestos de tipo RQ o R'Q, donde R y R' son tal como se ha definido anteriormente y Q designa un grupo saliente, tal como un haluro, un sulfato, etc.

Aún otra familia preferida de poliuretanos asociativos catiónicos es la correspondiente a la fórmula (VIII) anterior en la cual:

- R y R' representan ambos independientemente un grupo hidrofóbico,
- X y X' representan ambos independientemente un grupo que lleva una amina cuaternaria,
- n y p valen cero y
- L, L', Y y m tienen el significado indicado anteriormente.

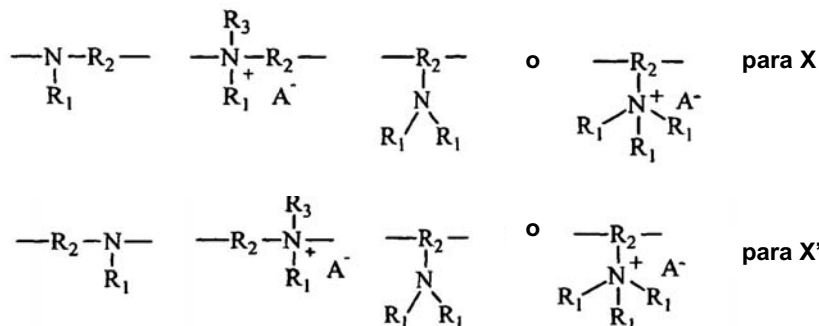
La masa molecular media numérica de los poliuretanos asociativos catiónicos está comprendida preferentemente entre 400 y 500.000, en particular entre 1.000 y 400.000 y de forma ideal entre 1.000 y 300.000.

Por grupo hidrofóbico, se entiende un radical o polímero de cadena hidrocarbonada, saturada o no, lineal o ramificada, que puede contener uno o más heteroátomos, tales como P, O, N y S, o un radical de cadena perfluorada o siliconada. Cuando designa un radical hidrocarbonado, el grupo hidrofóbico lleva al menos 10 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 30 átomos de carbono, en particular de 12 a 30 átomos de carbono y más preferiblemente de 18 a 30 átomos de carbono.

Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado procede de un compuesto monofuncional.

A modo de ejemplo, el grupo hidrofóbico puede proceder de un alcohol graso, tal como el alcohol estearílico, el alcohol dodecilico o el alcohol decilico. Puede igualmente designar un polímero hidrocarbonado, tal como, por ejemplo, el polibutadieno.

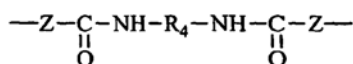
Cuando X y/o X' designan un grupo que lleva una amina terciaria o cuaternaria, X y/o X' pueden representar una de las fórmulas siguientes:



donde:

- R₂ representa un radical alquileo de 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, que lleva o no un anillo saturado o insaturado, o un radical arileno, pudiendo uno o más de los átomos de carbono estar reemplazados por un heteroátomo seleccionado entre N, S, O y P;
- R₁ y R₃, idénticos o diferentes, designan un radical alquilo o alquenilo C₁-C₃₀, lineal o ramificado, o un radical arilo, pudiendo uno al menos de los átomos de carbono estar reemplazado por un heteroátomo seleccionado entre N, S, O y P;
- A⁻ es un contraión fisiológicamente aceptable.

Los grupos L, L' y L'' representan un grupo de fórmula:

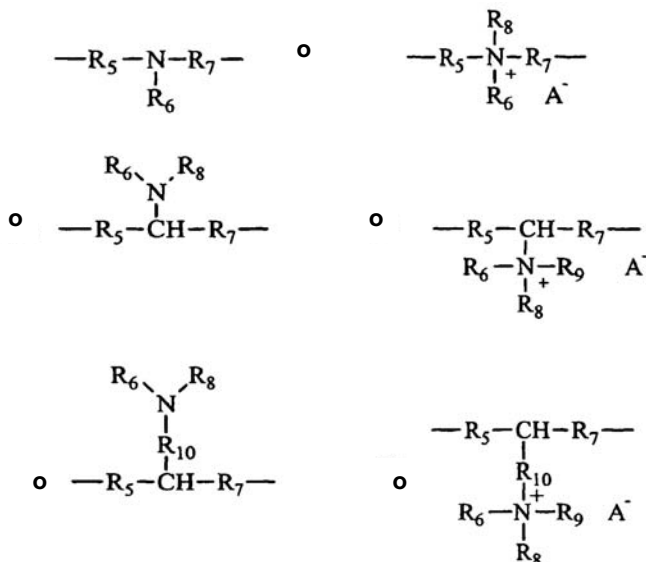


donde:

- Z representa -O-, -S- o -NH- y
- R₄ representa un radical alquileo de 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, que lleva o no un anillo saturado o insaturado, o un radical arileno, pudiendo uno o más de los átomos de carbono estar reemplazados por un heteroátomo seleccionado entre N, S, O y P.

5

Los grupos P y P', que tienen una función amina, pueden representar al menos una de las fórmulas siguientes:



10

en las cuales:

15

- R₅ y R₇ tienen los mismos significados que R₂ definido anteriormente;
- R₆, R₈ y R₉ tienen los mismos significados que R₁ y R₃ definidos anteriormente;
- R₁₀ representa un grupo alquileo, lineal o ramificado, eventualmente insaturado y que puede contener uno o más heteroátomos seleccionados entre N, O, S y P; y
- A⁻ es un contraión fisiológicamente aceptable.

20

En lo que se refiere al significado de Y, se entiende por grupo hidrofílico un grupo hidrosoluble polimérico o no.

25

A modo de ejemplo, se pueden citar, cuando no se trata de polímeros, el etilenglicol, el dietilenglicol y el propilenglicol.

30

Cuando se trata, conforme a un modo de realización preferido, de un polímero hidrofílico, se pueden citar a modo de ejemplo los poliéteres, los poliésteres sulfonados, las poliamidas sulfonadas o una mezcla de estos polímeros. Preferiblemente, el compuesto hidrofílico es un poliéter y especialmente un poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).

35

Los poliuretanos asociativos catiónicos de fórmula (VIII) según la invención se forman a partir de diisocianatos y de diferentes compuestos que poseen funciones con hidrógeno lábil. Las funciones con hidrógeno lábil pueden ser funciones alcohol, amina primaria o secundaria o tiol que den, tras reacción con las funciones diisocianato, respectivamente poliuretanos, poliureas y politioureas. El término "poliuretanos" de la presente invención engloba estos tres tipos de polímeros, a saber, los poliuretanos propiamente dichos, las poliureas y las politioureas, así como copolímeros de éstos.

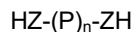
40

Un primer tipo de compuestos que entran en la preparación del poliuretano de fórmula (VIII) es un compuesto que lleva al menos una unidad con función amina. Este compuesto puede ser multifuncional, pero preferiblemente el compuesto es difuncional, es decir, que, según un modo de realización preferente, este compuesto lleva dos átomos de hidrógeno lábil portados, por ejemplo, por una función hidroxilo, amina primaria, amina secundaria o tiol. Se puede igualmente utilizar una mezcla de compuestos multifuncionales y difuncionales en la cual el porcentaje de compuestos multifuncionales sea bajo.

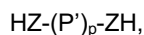
45

Como se ha indicado anteriormente, este compuesto puede llevar más de una unidad con función amina. Se trata entonces de un polímero que lleva una repetición de la unidad con función amina.

Este tipo de compuestos puede ser representado por una de las fórmulas siguientes:



5 o



en las cuales Z, P, P', n y p son tal como se ha definido anteriormente.

10

A modo de ejemplo de compuesto con función amina, se pueden citar la N-metildietanolamina, la N-terc-butildietanolamina y la N-sulfoetildietanolamina.

15

El segundo compuesto que entra en la preparación del poliuretano de fórmula (VIII) es un diisocianato correspondiente a la fórmula:



20

donde R₄ es como se ha definido anteriormente.

A modo de ejemplo, se pueden citar el diisocianato de metilendifenilo, el diisocianato de metilenciclohexano, el diisocianato de isoforona, el diisocianato de tolueno, el diisocianato de naftaleno, el diisocianato de butano y el diisocianato de hexano.

25

Un tercer compuesto que entra en la preparación del poliuretano de fórmula (VIII) es un compuesto hidrofóbico destinado a formar los grupos hidrofóbicos terminales del polímero de fórmula (VIII).

30

Este compuesto está constituido por un grupo hidrofóbico y por una función con hidrógeno lábil, por ejemplo una función hidroxilo, amina primaria o secundaria o tiol.

A modo de ejemplo, este compuesto puede ser un alcohol graso, tal como especialmente el alcohol estearílico, el alcohol dodecílico o el alcohol decílico. Cuando este compuesto lleva una cadena polimérica, puede tratarse, por ejemplo, del polibutadieno hidrogenado-hidroxilado.

35

El grupo hidrofóbico del poliuretano de fórmula (VIII) puede igualmente resultar de la reacción de cuaternización de la amina terciaria del compuesto que lleva al menos una unidad de amina terciaria. Así, el grupo hidrofóbico es introducido por el agente cuaternizante. Este agente cuaternizante es un compuesto de tipo RQ o R'Q, donde R y R' son tal como se ha definido anteriormente y Q designa un grupo saliente, tal como un haluro, un sulfato, etc.

40

El poliuretano asociativo catiónico puede además incluir una secuencia hidrofílica. Esta secuencia es aportada por un cuarto tipo de compuesto que entra en la preparación del polímero. Este compuesto puede ser multifuncional. Es preferentemente difuncional. Se puede tener también una mezcla donde el porcentaje de compuesto multifuncional sea bajo.

45

Las funciones con hidrógeno lábil son funciones alcohol, amina primaria o secundaria o tiol. Este compuesto puede ser un polímero acabado en los extremos de las cadenas por una de estas funciones con hidrógeno lábil.

50

A modo de ejemplo, se pueden citar, cuando no se trata de polímeros, el etilenglicol, el dietilenglicol y el propilenglicol.

Cuando se trata de un polímero hidrofílico, se pueden citar a modo de ejemplo los poliéteres, los poliésteres sulfonados, las poliamidas sulfonadas o una mezcla de estos polímeros. Preferiblemente, el compuesto hidrofílico es un poliéter y especialmente un poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).

55

El grupo hidrofílico indicado como Y en la fórmula (VIII) es facultativo. En efecto, las unidades con función amina cuaternaria o protonada pueden bastar para aportar la solubilidad o la hidrodispersabilidad necesaria para este tipo de polímero en una solución acuosa.

60

Aunque la presencia de un grupo Y hidrofílico sea facultativa, se prefieren, sin embargo, poliuretanos asociativos catiónicos que lleven tal grupo.

- (II) Los derivados de celulosa cuaternizada y los poliacrilatos con grupos laterales aminados no cíclicos.
Los derivados de celulosa cuaternizada son, en particular:

- las celulosas cuaternizadas modificadas por grupos que llevan al menos una cadena grasa, tales como los grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo que llevan al menos 8 átomos de carbono o mezclas de éstos;
- las hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por grupos que llevan al menos una cadena grasa, tales como los grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo que llevan al menos 8 átomos de carbono o mezclas de éstos.

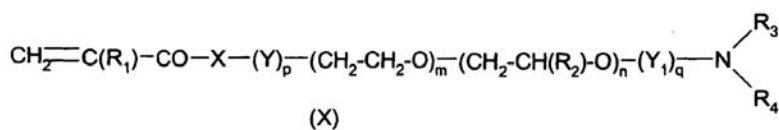
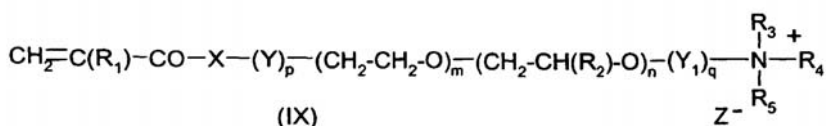
Los radicales alquilo llevados por las celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas anteriores llevan preferentemente de 8 a 30 átomos de carbono. Los radicales arilo designan preferentemente los grupos fenilo, bencilo, naftilo o antrilo.

Se pueden indicar como ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas con cadenas grasas C₈-C₃₀ los productos QUATRISOFT LM 200®, QUATRISOFT LM-X 529-18-A®, QUATRISOFT LM-X 529-18B® (alquilo C₁₂) y QUATRISOFT LM-X 529-8® (alquilo C₁₈), comercializados por la sociedad AMERCHOL, y los productos CRODACEL QM®, CRODACEL QL® (alquilo C₁₂) y CRODACEL QS® (alquilo C₁₈), comercializados por la sociedad CRODA.

- (III) Las polivinillactamas catiónicas cuya familia fue descrita por la solicitante en la solicitud de patente francesa FR 0.101.106.

Dichos polímeros comprenden:

- (a) al menos un monómero de tipo vinillactama o alquilvinillactama;
- (b) al menos un monómero de las estructuras (IX) o (X) siguientes:



en las cuales:

- X designa un átomo de oxígeno o un radical NR₆;
- R₁ y R₆ designan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₅;
- R₂ designa un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₄;
- R₃, R₄ y R₅ designan, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₃₀ o un radical de fórmula (XI):



en la cual:

- Y, Y₁ e Y₂ designan, independientemente unos de otros, un radical alquilo lineal o ramificado C₂-C₁₆;
- R₇ designa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₄, o un radical hidroxialquilo lineal o ramificado C₁-C₄;
- R₈ designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₃₀;
- p, q y r designan, independientemente unos de otros, o bien el valor cero, o bien el valor 1;
- m y n designan, independientemente uno de otro, un número entero de 0 a 100;
- x designa un número entero de 1 a 100;
- Z designa un anión de ácido orgánico o mineral;

a condición de que:

- uno al menos de los sustituyentes R₃, R₄, R₅ o R₈ designe un radical alquilo lineal o ramificado C₉-C₃₀;
- si m o n son diferentes de cero, entonces q sea igual a 1;

- si m o n son iguales a cero, entonces p o q sean iguales a 0.

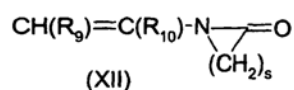
Los polímeros poli(vinillactama) catiónicos según la invención pueden estar entrecruzados o no entrecruzados y pueden también ser polímeros de bloques.

Preferentemente, el contraíón Z' de los monómeros de fórmula (I) es seleccionado entre los iones haluro, los iones fosfato, el ion metosulfato y el ion tosilato.

Preferentemente, R₃, R₄ y R₅ designan, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₃₀.

Más preferiblemente, el monómero b) es un monómero de fórmula (IX) para la cual, aún más preferiblemente, m y n son iguales a cero.

El monómero de vinillactama o alquilvinillactama es preferentemente un compuesto de estructura (XII):



en la cual:

- s designa un número entero de 3 a 6;
- R₉ designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₅;
- R₁₀ designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₅, a condición de que uno al menos de los radicales R₉ y R₁₀ designe un átomo de hidrógeno.

Aún más preferiblemente, el monómero (XII) es la vinilpirrolidona.

Los polímeros de poli(vinillactama) catiónicos según la invención pueden igualmente contener uno o más monómeros suplementarios, preferentemente catiónicos o no iónicos.

A modo de compuestos más particularmente preferidos según la invención, se pueden citar los terpolímeros siguientes que contienen al menos:

- (a) un monómero de fórmula (XII);
- (b) un monómero de fórmula (IX) en la cual p = 1, q = 0, R₃ y R₄ designan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₅ y R₅ designa un radical alquilo C₉-C₂₄; y
- (c) un monómero de fórmula (X) en la cual R₃ y R₄ designan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₅.

Aún más preferiblemente, se utilizarán los terpolímeros que contienen, en peso, de un 40 a un 95% de monómero (a), de un 0,1 a un 55% de monómero (c) y de un 0,25 a un 50% de monómero (b).

Tales polímeros están descritos en la solicitud de patente WO 00/68282, cuyo contenido forma parte integrante de la invención.

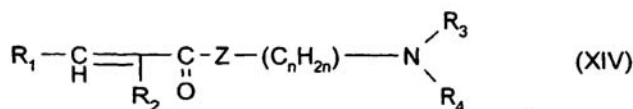
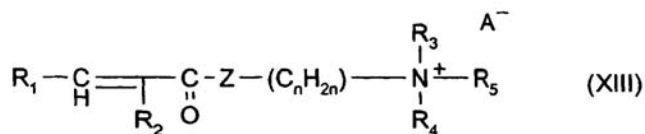
Como polímeros de poli(vinillactama) catiónicos según la invención, se utilizan especialmente los terpolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/tosilato de dodecildimetilmetacrilamidopropilamonio, los terpolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/tosilato de cocoildimetilmetacrilamidopropilamonio y los terpolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/tosilato o cloruro de laurildimetilmetacrilamidopropilamonio.

La masa molecular ponderal de los polímeros de poli(vinillactama) catiónicos según la presente invención está preferentemente comprendida entre 500 y 20.000.000. Está más particularmente comprendida entre 200.000 y 2.000.000 y aún más preferiblemente comprendida entre 400.000 y 800.000.

Los polímeros asociativos anfotéricos son preferentemente seleccionados entre los que llevan al menos una unidad catiónica no cíclica. Más particularmente aún, se prefieren los preparados a partir de, o que contienen, un 1 a un 20% molar de monómero que lleva una cadena grasa, y preferentemente de un 1,5 a un 15% molar y más particularmente aún de un 1,5 a un 6% molar, con respecto al número total de moles de monómeros.

Los polímeros asociativos anfotéricos preferidos según la invención contienen, o son preparados copolimerizando:

1) al menos un monómero de fórmula (XIII) o (XIV):



5

en las cuales:

- 10
- R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo;
 - R₃, R₄ y R₅, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de carbono;
 - Z representa un grupo NH o un átomo de oxígeno;
 - n es un número entero de 2 a 5;
 - A⁻ es un anión procedente de un ácido orgánico o mineral, tal como un anión metosulfato o un haluro, tal como cloruro o bromuro;
- 15

2) al menos un monómero de fórmula (XV):



20

en la cual:

- R₆ y R₇, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo; y

25

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



30

en la cual:

- R₆ y R₇, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo;
- X designa un átomo de oxígeno o de nitrógeno; y
- R₈ designa un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de carbono;

35

llevando uno al menos de los monómeros de fórmula (XIII), (XIV) o (XV) al menos una cadena grasa.

Los monómeros de fórmula (XIII) y (XIV) de la presente invención son preferentemente seleccionados dentro del grupo constituido por:

40

- el dimetilaminoetilmetacrilato y el dimetilaminoetilacrilato;
 - el dietilaminoetilmetacrilato y el dietilaminoetilacrilato;
 - el dimetilaminopropilmetacrilato y el dimetilaminopropilacrilato;
 - la dimetilaminopropilmetacrilamida y la dimetilaminopropilacrilamida; estando estos monómeros eventualmente cuaternizados, por ejemplo por un haluro de alquilo C₁-C₄ o un sulfato de dialquilo C₁-C₄.
- 45

Más particularmente, el monómero de fórmula (XIII) es seleccionado entre el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio y el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio.

50

Los monómeros de fórmula (XIV) de la presente invención son preferentemente seleccionados dentro del grupo constituido por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico y el ácido 2-metilcrotónico. Más particularmente, el monómero de fórmula (XIV) es el ácido acrílico.

55

Los monómeros de fórmula (XIV) de la presente invención son preferentemente seleccionados dentro del grupo constituido por acrilatos o metacrilatos de alquilo C₁₂-C₂₂ y más particularmente C₁₆-C₁₈.

Los monómeros que constituyen los polímeros anfotéricos con cadena grasa de la invención están preferentemente ya neutralizados y/o cuaternizados.

La razón del número de cargas catiónicas/cargas aniónicas es preferentemente igual a aproximadamente 1.

Los polímeros asociativos anfotéricos según la invención incluyen preferentemente de un 1 a un 10% molar del monómero que lleva una cadena grasa (monómero de fórmula (XIII), (XIV) o (XV)), y preferentemente de un 1,5 a un 6% molar.

Los pesos moleculares medios ponderales de los polímeros asociativos anfotéricos según la invención pueden variar de 500 a 50.000.000 y están preferentemente comprendidos entre 10.000 y 5.000.000.

Los polímeros asociativos anfotéricos según la invención pueden también contener otros monómeros, tales como monómeros no iónicos, y en particular tales como los acrilatos o metacrilatos de alquilo C₁-C₄.

Se describen y preparan polímeros asociativos anfotéricos según la invención, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 98/44012.

Entre los polímeros asociativos anfotéricos según la invención, se prefieren los terpolímeros de ácido acrílico/cloruro de (met)acrilamidopropiltrimetilamonio/metacrilato de estearilo.

Según la invención, los polímeros asociativos no iónicos son preferentemente seleccionados entre:

- (1) Las celulosas modificadas por grupos que llevan al menos una cadena grasa; se pueden citar a modo de ejemplo:
 - las hidroxietilcelulosas modificadas por grupos que llevan al menos una cadena grasa, tales como grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo o sus mezclas, y donde los grupos alquilo son preferentemente C₈-C₂₂, como el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS® (alquilos C₁₆) vendido por la sociedad AQUALON o el producto BERMOCOLL EHM 100® vendido por la sociedad BEROL NOBEL;
 - las modificadas por grupos polialquilenglicol éter de alquilfenol, tales como el producto AMERCELL POLYMER HM-1500® (polietilenglicol (15) éter de nonilfenol) vendido por la sociedad AMERCHOL.
- (2) Los hidroxipropilguares modificados por grupos que llevan al menos una cadena grasa, tales como el producto ESAFLOR HM 22® (cadena de alquilo C₂₂) vendido por la sociedad LAMBERTI y los productos RE210-18® (cadena de alquilo C₁₄) y RE205-1® (cadena de alquilo C₂₀) vendidos por la sociedad RHONE POULENC.
- (3) Los copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrofóbicos de cadena grasa, entre los que se pueden citar, a modo de ejemplo:
 - los productos ANTARON V216® o GANEX V216® (copolímero de vinilpirrolidona/hexadeceno) vendidos por la sociedad I.S.P.;
 - los productos ANTARON V220® o GANEX V220® (copolímero de vinilpirrolidona/eicoseno) vendidos por la sociedad I.S.P.
- (4) Los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilos C₁-C₆ y de monómeros anfílicos que llevan al menos una cadena grasa, tales como, por ejemplo, el copolímero de acrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietilenado vendido por la sociedad GOLDSCHMIDT bajo la denominación ANTIL 208®.
- (5) Los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos hidrofílicos y de monómeros hidrofóbicos que llevan al menos una cadena grasa, tales como, por ejemplo, el copolímero de metacrilato de polietilenglicol/metacrilato de laurilo.
- (6) Los poliuretano poliéteres que llevan en su cadena a la vez secuencias hidrofílicas de naturaleza generalmente polioxietilenada y secuencias hidrofóbicas que pueden ser encadenamientos alifáticos solos y/o encadenamientos cicloalifáticos y/o aromáticos.
- (7) Los polímeros con esqueleto de éter aminoplástico que poseen al menos una cadena grasa, tales como los compuestos PURE THIX® propuestos por la sociedad SUD-CHEMIE.

Preferentemente, los poliéter poliuretanos llevan al menos dos cadenas lipofílicas hidrocarbonadas de 6 a 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrofílica, pudiendo ser las cadenas hidrocarbonadas cadenas pendientes o cadenas en el extremo de la secuencia hidrofílica. En particular, es posible prever una o más cadenas pendientes. Además, el polímero puede llevar una cadena hidrocarbonada en un extremo o en los dos extremos de una

secuencia hidrofílica.

Los poliéter poliuretanos pueden ser multisequenciados, en particular en forma de tribloque. Las secuencias hidrofóbicas pueden estar en cada extremo de la cadena (por ejemplo: copolímero tribloque con secuencia central hidrofílica) o repartidas a la vez en los extremos y en la cadena (copolímero multisequenciado, por ejemplo). Estos mismos polímeros pueden estar igualmente en injertos o en estrella.

Los poliéter poliuretanos no iónicos de cadena grasa pueden ser copolímeros tribloque cuya secuencia hidrofílica sea una cadena polioxi-etilenada que lleve de 50 a 1.000 grupos oxietilenados. Los poliéter poliuretanos no iónicos llevan una unión uretano entre las secuencias hidrofílicas, de ahí el origen del nombre.

Por extensión, figuran también entre los poliéter poliuretanos no iónicos de cadena grasa aquéllos cuyas secuencias hidrofílicas están unidas a las secuencias lipofílicas por otras uniones químicas.

A modo de ejemplos de poliéter poliuretanos no iónicos de cadena grasa utilizables en la invención, se pueden utilizar también el Rheolate 205® con función urea vendido por la sociedad RHEOX o también los Rheolate® 208, 204 ó 212, así como el Acrysol RM 184®.

Se pueden citar también el producto ELFACOS T210® con cadena de alquilo C₁₂₋₁₄ y el producto ELFACOS T212® con cadena de alquilo C₁₈, de la casa AKZO.

También se puede utilizar el producto DW 1206B® de la casa ROHM & HAAS con cadena de alquilo C₂₀ y con unión de uretano, propuesto al 20% en materia seca en agua.

También se pueden utilizar soluciones o dispersiones de estos polímeros especialmente en agua o en medio hidroalcohólico. A modo de ejemplo de tales polímeros, se pueden citar el Rheolate® 255, el Rheolate® 278 y el Rheolate® 244, vendidos por la sociedad RHEOX. También se pueden utilizar el producto DW 1206F y el DW 1206J propuestos por la sociedad ROHM & HAAS.

Los poliéter poliuretanos utilizables según la invención son, en particular, los descritos en el artículo de G. Fonnum, J. Bakke y Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci. 271, 380-389 (1993).

Más particularmente aún, según la invención, se prefiere utilizar un poliéter poliuretano susceptible de ser obtenido por policondensación de al menos tres compuestos que comprenden (i) al menos un polietilenglicol que incluye de 150 a 180 moles de óxido de etileno, (ii) alcohol estearílico o alcohol decílico y (iii) al menos un diisocianato.

Tales poliéter poliuretanos son vendidos especialmente por la sociedad ROHM & HAAS bajo las denominaciones Aculyn 46® y Aculyn 44® [el ACULYN 46® es un policondensado de polietilenglicol con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de metilbis(4-ciclohexilisocianato) (SMDI) al 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y de agua (81%), y el ACULYN 44® es un policondensado de polietilenglicol con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de metilbis(4-ciclohexilisocianato) (SMDI) al 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y de agua (26%)].

En una composición preferida según la presente invención, los polímeros asociativos son seleccionados entre los polímeros asociativos no iónicos o catiónicos, y más particularmente aún entre los poliuretano poliéteres con secuencias hidrofílicas e hidrofóbicas, los polímeros con esqueleto de éter aminoplástico que llevan al menos una cadena grasa, los poliuretanos asociativos catiónicos, los derivados de celulosa cuaternizada que llevan al menos una cadena grasa y las polivinillactamas catiónicas.

En una composición aún más particularmente preferida según la invención, el polímero asociativo es seleccionado entre las alquil(C₈-C₃₀)hidroxietilcelulosas cuaternizadas y especialmente la laurilhidroxietilcelulosa cuaternizada.

Los polímeros asociativos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos son preferentemente utilizados en una cantidad que puede variar de aproximadamente un 0,01 a un 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea. Más preferiblemente, esta cantidad varía de aproximadamente un 0,1 a un 5% en peso, y aún más particularmente de aproximadamente un 0,5 a un 3% en peso.

La composición de la presente invención puede además incluir una o más bases de oxidación adicionales seleccionadas entre las bases de oxidación clásicamente utilizadas en tinción de oxidación distintas de la para-fenilendiamina, la para-toluendiamina, la N,N-bis(β-hidroxi-etil)-para-fenilendiamina y la 2-(β-hidroxi-etil)-para-fenilendiamina. A modo de ejemplo, estas bases de oxidación adicionales son seleccionadas entre las para-fenilendiaminas, las bisfenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las bases heterocíclicas y sus sales de adición.

Entre las para-fenilendiaminas, se pueden citar a modo de ejemplo la 2-cloro-para-fenilendiamina, la 2,3-dimetil-

para-fenilendiamina, la 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, la 2,6-dietil-para-fenilendiamina, la 2,5-dimetil-para-fenilendiamina, la N,N-dimetil-para-fenilendiamina, la N,N-dietil-para-fenilendiamina, la N,N-dipropil-para-fenilendiamina, la 4-amino-N,N-dietil-3-metil-anilina, la 4-N,N-bis(β -hidroxietil)amino-2-metil-anilina, la 4-N,N-bis(β -hidroxietil)amino-2-cloroanilina, la 2-fluoro-para-fenilendiamina, la 2-isopropil-para-fenilendiamina, la N-(β -hidroxipropil)-para-fenilendiamina, la 2-hidroximetil-para-fenilendiamina, la N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina, la N,N-(etil- β -hidroxietil)-para-fenilendiamina, la N-(β,γ -dihidroxipropil)-para-fenilendiamina, la N-(4'-aminofenil)-para-fenilendiamina, la N-fenil-para-fenilendiamina, la 2-(β -hidroxietiloxi)-para-fenilendiamina, la 2-(β -acetilaminoetiloxi)-para-fenilendiamina, la N-(β -metoxietil)-para-fenilendiamina, la 2-tienil-para-fenilendiamina, el 2-(β -hidroxietil)amino-5-aminotolueno y sus sales de adición.

Entre las para-fenilendiaminas antes citadas, se prefieren particularmente, la 2-isopropil-para-fenilendiamina, la 2-(β -hidroxietiloxi)-para-fenilendiamina, la 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, la 2,6-dietil-para-fenilendiamina, la 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, la 2-cloro-para-fenilendiamina, la 2-(β -acetilaminoetiloxi)-para-fenilendiamina y sus sales de adición.

Entre las bisfenilalquilendiaminas, se pueden citar a modo de ejemplo 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'-metilaminofenil)-tetrametilendiamina, la N,N'-bis(etil)-N,N'-bis(4'-amino-3'-metilfenil)etilendiamina, el 1,8-bis(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxaoctano y sus sales de adición.

Entre los para-aminofenoles, se pueden citar a modo de ejemplo el para-aminofenol, 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-(β -hidroxietilaminometil)fenol, el 4-amino-2-fluorofenol, el 2-cloro-4-aminofenol, el 4-amino-6-[(5'-amino-2'-hidroxi-3'-metilfenil)metil]-2-metilfenol, el bis(5-amino-2-hidroxifenil)metano, el 2,6-dicloro-4-aminofenol y sus sales de adición.

Entre los orto-aminofenoles, se pueden citar a modo de ejemplo el 2-aminofenol, el 2-amino-5-metilfenol, el 2-amino-6-metilfenol, el 5-acetamido-2-aminofenol y sus sales de adición.

Entre las bases heterocíclicas, se pueden citar a modo de ejemplo los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos y los derivados pirazólicos.

Entre los derivados piridínicos, se pueden citar 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-(β -metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina, la 3,4-diaminopiridina y sus sales de adición.

Otras bases de oxidación piridínicas útiles en la presente invención son las bases de oxidación 3-aminopirazolo[1,5-a]piridina o sus sales de adición descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 2.801.308. A modo de ejemplo, se pueden citar la pirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, la 2-acetilaminopirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, la 2-morfolin-4-ilpirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, el ácido 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-carboxílico, la 2-metoxipirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamino, el (3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-il)metanol, el 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-5-il)etanol, el 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-il)etanol, el (3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-2-il)metanol, la 3,6-diaminopirazolo[1,5-a]piridina, la 3,4-diaminopirazolo[1,5-a]piridina, la pirazolo[1,5-a]piridino-3,7-diamina, la 7-morfolin-4-ilpirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, la pirazolo[1,5-a]piridino-3,5-diamina, la 5-morfolin-4-ilpirazolo[1,5-a]piridin-3-ilamina, el 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-5-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, el 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-il)-(2-hidroxietil)amino]etanol, el 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-5-ol, el 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-4-ol, el 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-6-ol y el 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-ol, así como sus sales de adición.

Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes DE 23 59 399, JP 88-169571, JP 05-63124 y EP 0.770.375 o en la solicitud 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 sus sales de adición y sus formas tautoméricas, cuando existe un equilibrio tautomérico.

Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar los compuestos descritos en las patentes DE 38 43 892 y DE 41 33 957 y en las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2.733.749 y DE 195 43 988, como el 4,5-diamino-1-metilpirazol, el 4,5-diamino-1-(β -hidroxietil)pirazol, 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-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-dimetilpi-

razol, 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-(β -hidroxietil)amino-1-metilpirazol y sus sales de adición.

Preferentemente, la composición de la invención contiene como únicas bases de oxidación:

- al menos una primera base de oxidación seleccionada entre la para-fenilendiamina y sus sales de adición o al menos una primera base de oxidación seleccionada entre la para-toluendiamina y sus sales de adición;
- y al menos una segunda base de oxidación seleccionada entre la N,N-bis(β -hidroxietil)-para-fenilendiamina y sus sales de adición o al menos una segunda base de oxidación seleccionada entre la 2-(β -hidroxietil)-para-fenilendiamina y sus sales de adición.

Las bases de oxidación presentes en la composición de la invención están en general presentes cada una de ellas en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea, preferentemente entre el 0,005 y el 6%.

La composición según la invención puede contener además del 2-cloro-6-metil-3-aminofenol uno o más copulantes adicionales seleccionados entre los copulantes convencionalmente utilizados para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas. Entre estos copulantes, se pueden citar especialmente las meta-fenilendiaminas, los meta-aminofenoles distintos del 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, los meta-difenoles, los copulantes naftalénicos y los copulantes heterocíclicos, así como sus sales de adición.

A modo de ejemplo, se pueden citar el 2-metil-5-aminofenol, el 5-N-(β -hidroxietil)amino-2-metilfenol, el 3-aminofenol, el 1,3-dihidroxibenceno, el 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, el 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, el 2,4-diamino-1-(β -hidroxietil)oxi)benceno, el 2-amino-4-(β -hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, el 1,3-diaminobenceno, el 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)propano, la 3-ureidoanilina, el 3-ureido-1-dimetilaminobenceno, el sesamol, el 1- β -hidroxietilamino-3,4-metilen-dioxibenceno, el α -naftol, el 2 metil-1-naftol, el 6-hidroxiindol, el 4-hidroxiindol, el 4-hidroxi-N-metilindol, la 2-amino-3-hidroxipiridina, la 6-hidroxi benzomorfolina, la 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, el 1-N-(β -hidroxietil)amino-3,4-metilen-dioxibenceno, el 2,6-bis(β -hidroxietilamino)tolueno y sus sales de adición.

Preferentemente, la composición de la invención contiene como único copulante al menos un copulante seleccionado entre el 2-cloro-6-metil-3-aminofenol y sus sales de adición.

En la composición de la presente invención, el o los copulantes están cada uno generalmente presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea, preferentemente entre el 0,005 y el 6%.

En general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los copulantes utilizables en el marco de la invención son especialmente seleccionadas entre las sales de adición con un ácido, tales como los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los citratos, los succinatos, los tartratos, los lactatos, los tosilatos, los benzenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos, y las sales de adición con una base, tal como la sosa, la potasa, el amoníaco, las aminas o las alcanolaminas.

La composición tintórea conforme a la invención puede además contener uno o más colorantes directos, que pueden ser especialmente seleccionados entre los colorantes nitrados de la serie bencénica, los colorantes directos azoicos y los colorantes directos metínicos. Estos colorantes directos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica.

El medio apropiado para la tinción, también llamado soporte de tinción, está generalmente constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un solvente orgánico para solubilizar los compuestos que no serían suficientemente solubles en agua. Como solvente orgánico, se pueden citar, por ejemplo, los alcoholes inferiores C₁-C₄, tales como el etanol y el isopropanol, y los polioles y éteres de polioles, como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el éter monometílico de propilenglicol y el éter monoetilico y el éter monometílico del dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos, como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, y sus mezclas.

Los solventes pueden estar presentes en proporciones comprendidas entre el 1 y el 40% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición tintórea, y aún más preferiblemente entre el 5 y el 30% en peso aproximadamente.

La composición tintórea conforme a la invención puede igualmente contener diversos adyuvantes clásicamente utilizados en las composiciones para la tinción del cabello, tales como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos, zwitteriónicos o sus mezclas, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos, zwitteriónicos o sus mezclas, agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular los espesantes asociativos poliméri-

cos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos, agentes antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, perfumes, tampones, agentes dispersantes, agentes de acondicionamiento, tales como, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, agentes filmógenos, ceramidas, agentes conservantes y agentes opacificantes.

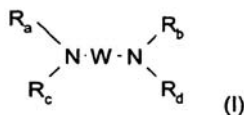
Los adyuvantes anteriores están, en general, presentes en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre el 0,001 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.

Por supuesto, el experto en la técnica velará por seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios de manera tal que las propiedades ventajosas intrínsecamente ligadas a la composición de tinción de oxidación conforme a la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las adiciones contempladas.

El pH de la composición tintórea según la invención está generalmente comprendido entre 3 y 12 aproximadamente, y preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente. Puede ser ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en tinción de las fibras queratínicas, o también con ayuda de sistemas tampón clásicos.

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

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



donde W es un resto de propileno eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₄ y R_a, R_b, R_c y R_d, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.

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

El procedimiento de la presente invención es un procedimiento en el cual se aplica la composición conforme a la invención tal como se ha definido anteriormente sobre las fibras queratínicas y se revela el color con ayuda de un agente oxidante. Se puede revelar el color a pH ácido, neutro o alcalino y se puede añadir el agente oxidante a la composición de la invención justo en el momento de su empleo o se puede utilizar a partir de una composición oxidante que lo contenga, aplicada simultánea o secuencialmente con respecto a la composición de la invención.

Según un modo de realización particular, se mezcla la composición según la presente invención, preferentemente en el momento de su empleo, con una composición que contiene, en un medio apropiado para la tinción, al menos un agente oxidante, estando presente este agente oxidante en una cantidad suficiente para desarrollar una coloración. Se aplica entonces la mezcla obtenida sobre las fibras queratínicas. Después de un tiempo de reposo de 3 a 50 minutos aproximadamente, preferentemente de 5 a 30 minutos aproximadamente, se aclaran las fibras queratínicas, se lavan con champú, se aclaran de nuevo y luego se secan.

Los agentes oxidantes clásicamente utilizados para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas son, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales tales como los perboratos y persulfatos, los perácidos y las enzimas oxidasas, entre las cuales se pueden citar las peroxidases, las oxidorreductasas de 2 electrones, tales como las uricasas, y las oxigenasas de 4 electrones, como las lacasas. El peróxido de hidrógeno resulta particularmente preferido.

La composición oxidante puede igualmente contener diversos adyuvantes clásicamente utilizados en las composiciones para la tinción del cabello y tales como los definidos anteriormente.

El pH de la composición oxidante que contiene el agente oxidante es tal que, después de mezclar con la composición tintórea, el pH de la composición resultante aplicada sobre las fibras queratínicas varía preferentemente entre 3 y 12 aproximadamente, y aún más preferiblemente entre 5 y 11. Puede ser ajustado al valor deseado por medio de

agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en tinción de las fibras queratínicas y tales como los definidos anteriormente.

5 La composición lista para su empleo que se aplica finalmente sobre las fibras queratínicas puede presentarse bajo formas diversas, tales como en forma de líquidos, de cremas o de geles o en cualquier otra forma apropiada para realizar una tinción de las fibras queratínicas, y especialmente del cabello humano.

10 La invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimentos o "kit" de tinción, en el cual un primer compartimento guarda la composición tintórea conforme a la invención y un segundo compartimento guarda una composición oxidante. Este dispositivo puede ir equipado con un medio que permita administrar sobre el cabello la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la patente FR-2.586.913 a nombre de la solicitante.

15 A partir de este dispositivo, es posible teñir las fibras queratínicas a partir de un procedimiento que consiste en la mezcla de una composición tintórea conforme a la invención con un agente oxidante tal como se ha definido anteriormente y la aplicación de la mezcla obtenida sobre las fibras queratínicas durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención sin, no obstante, presentar un carácter limitativo.

20 EJEMPLOS

Se preparan composiciones tintóreas como se indica a continuación:

Ejemplo	1	2
2-Cloro-6-metil-3-aminofenol	1,37 g	1,37 g
Para-fenilendiamina	0,71 g	
Para-toluendiamina		0,53 g
N,N-Bis(β-hidroxietil)-para-fenilendiamina, sulfato monohidrato		0,68 g
2-(β-Hidroxietil)-para-fenilendiamina, diclorhidrato	1,05 g	
Soporte de tinción	(*)	(*)
Agua desmineralizada c.s.p.	100 g	100 g
(*) : Soporte de tinción común		

25

Alcohol decílico con 3 moles de óxido de etileno	17,5 g
Alcohol decílico con 5 moles de óxido de etileno	4,5 g
Alcohol láurico con 12 moles de óxido de etileno	6,0 g
Alcohol oleocetílico con 30 moles de óxido de etileno	4,5 g
Ácido oleico	2,0 g
Alcohol oleico	1,8 g
Monoetanolamida de ácido alquil(C ₁₃ /C ₁₅) éter carboxílico con 2 moles de óxido de etileno	4,0 g
Glicerina	3,0 g
Policondensado de tetrametilhexametilendiamina 1,3-dicloropropileno en solución acuosa al 60%	/ 2 g
Merquat 280	2,0 g
Agente secuestrante	c.s.
Reductor	c.s.

Amoníaco (20% NH ₃)	8,0 g
Aculyn 44	0,4 g

Se mezcla cada composición, en el momento de su empleo, en un bol de plástico y durante 2 minutos con una composición oxidante dada a continuación, a razón de 1 parte de composición tintórea por 1,5 partes de composición oxidante.

5

Composición oxidante:

Alcohol cetilestearílico	2,3 g
Alcohol cetilestearílico con 30 moles de óxido de etileno	0,6 g
Monoetanolamida de ácido alquil (C ₁₃ /C ₁₅ 70/30 50% lineal) éter carboxílico con 2 moles de óxido de etileno	0,9 g
Glicerina	0,5 g
Peróxido de hidrógeno	7,5 g
Estabilizantes	c.s.
Secuestrantes	c.s.
Perfume	c.s.
Agua desmineralizada c.s.p.	100 g

10

Se aplica cada una de las dos mezclas obtenidas sobre mechones de cabellos naturales con un 90% de blancos y se deja reposar durante 30 minutos.

Se aclaran los mechones con agua, se lavan con champú estándar, se aclaran con agua de nuevo y se secan después.

15

Se evalúa la coloración capilar de manera visual. Las tonalidades obtenidas figuran en la tabla siguiente.

Ejemplo	1	2
Altura de tono	Castaño	Castaño claro
Reflejo	Violín	Violín

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas que contiene, en un medio de tinción apropiado:
- al menos un copulante seleccionado entre el 2-cloro-6-metil-3-aminofenol y sus sales de adición;
 - al menos una primera base de oxidación seleccionada entre la para-fenilendiamina, la para-toluendiamina y sus sales de adición;
 - al menos una segunda base de oxidación seleccionada entre la N,N-bis(β -hidroxietil)-para-fenilendiamina, la 2-(β -hidroxietil)-para-fenilendiamina y sus sales de adición; y
 - al menos un polímero espesante asociativo.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, donde los polímeros espesantes asociativos comprenden zonas hidrofílicas y zonas hidrofóbicas **caracterizadas por** al menos una cadena grasa C_8-C_{30} .
- 15 3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, donde los polímeros asociativos proceden, o bien de una polimerización por radicales o de una policondensación a partir de al menos un monómero, uno al menos de los cuales posee una cadena grasa C_8-C_{30} , o bien de la injertación sobre un polímero de un compuesto que lleva al menos una cadena grasa C_8-C_{30} .
- 20 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los polímeros espesantes asociativos son aniónicos, catiónicos, anfotéricos o no iónicos.
- 25 5. Composición según la reivindicación 4, donde al menos uno de los polímeros asociativos es aniónico.
6. Composición según la reivindicación 5, donde los polímeros asociativos aniónicos llevan al menos una unidad hidrofílica de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico y al menos una unidad hidrofóbica de tipo éster de alquilo ($C_{10}-C_{30}$) de ácido carboxílico insaturado.
- 30 7. Composición según la reivindicación 6, donde los polímeros asociativos aniónicos están constituidos por ácido acrílico, por éster de alquilo ($C_{12}-C_{22}$) de ácido acrílico o metacrílico y por agente entrecruzante.
- 35 8. Composición según la reivindicación 7, donde los polímeros asociativos aniónicos están constituidos por un 95 a un 60% en peso de ácido acrílico, por un 4 a un 40% en peso de acrilato de alquilo $C_{10}-C_{30}$ y por un 0 a un 6% en peso de monómero insaturado polietilénico copolimerizable.
- 40 9. Composición según la reivindicación 7, donde los polímeros asociativos aniónicos están constituidos por un 98 a un 96% en peso de ácido acrílico, por un 1 a un 4% en peso de acrilato de alquilo $C_{10}-C_{30}$ y por un 0,1 a un 0,6% en peso de monómero polimerizable entrecruzante.
- 45 10. Composición según la reivindicación 5, donde los polímeros asociativos aniónicos son poliuretanos.
11. Composición según la reivindicación 4, donde al menos uno de los polímeros asociativos es catiónico.
- 50 12. Composición según la reivindicación 11, donde los polímeros asociativos catiónicos son derivados de celulosa cuaternizada.
13. Composición según la reivindicación 12, donde los derivados de celulosa cuaternizada son hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por grupos que llevan al menos una cadena grasa.
- 55 14. Composición según la reivindicación 13, donde la cadena grasa de las hidroxietilcelulosas es un radical alquilo que lleva de 8 a 30 átomos de carbono.
15. Composición según la reivindicación 11, donde los polímeros asociativos catiónicos son poliuretanos.
- 60 16. Composición según la reivindicación 4, donde al menos uno de los polímeros asociativos es no iónico y es seleccionado entre los poliéter poliuretanos.
17. Composición según la reivindicación 16, donde los poliéter poliuretanos son policondensados de polietilenglicol con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de al menos un diisocianato.
18. Composición según la reivindicación 17, donde los poliéter poliuretanos son policondensados de polietilenglicol con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de metilbis(4-ciclohexilisocianato) (SMDI) al 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y de agua (81%).

19. Composición según la reivindicación 16, donde los poliéter poliuretanos son policondensados de polietilenglicol con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de al menos un diisocianato.
- 5 20. Composición según la reivindicación 19, donde los poliéter poliuretanos son policondensados de polietilenglicol con 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de metilenbis(4-ciclohexilisocianato) (SMDI) al 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y de agua (26%).
- 10 21. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene al menos una base de oxidación adicional seleccionada entre las para-fenilendiaminas, las bisfenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los orto-aminofenoles y las bases heterocíclicas, así como sus sales de adición.
- 15 22. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, que contiene como únicas bases de oxidación:
- al menos una primera base de oxidación seleccionada entre la para-fenilendiamina y sus sales de adición o al menos una primera base de oxidación seleccionada entre la para-toluendiamina y sus sales de adición;
 - y al menos una segunda base de oxidación seleccionada entre la N,N-bis(β -hidroxietil)-para-fenilendiamina y sus sales de adición o al menos una segunda base de oxidación seleccionada entre la 2-(β -hidroxietil)-para-fenilendiamina y sus sales de adición.
- 20 23. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene al menos un copulante adicional seleccionado entre las meta-fenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los copulantes naftalénicos y los copulantes heterocíclicos, así como sus sales de adición.
- 25 24. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, que contiene como único copulante al menos un copulante seleccionado entre el 2-cloro-6-metil-3-aminofenol y sus sales de adición.
- 30 25. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad de cada una de las bases de oxidación está comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea.
- 35 26. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad de cada uno de los copulantes está comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea.
- 40 27. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, que contiene un agente oxidante.
- 45 28. Composición según la reivindicación 27, donde el agente oxidante es seleccionado entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales, los perácidos y las enzimas oxidasas.
- 50 29. Procedimiento de tinción de oxidación de las fibras queratínicas, **caracterizado por** aplicar una composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26 sobre las fibras queratínicas y por revelar el color con ayuda de un agente oxidante.
- 55 30. Procedimiento según la reivindicación 29, donde el agente oxidante es seleccionado entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales, los perácidos y las enzimas oxidasas.
- 60 31. Procedimiento según la reivindicación 29 ó 30, donde el agente oxidante es mezclado en el momento de su empleo con la composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26.
32. Procedimiento según la reivindicación 29 ó 30, donde se aplica una composición que contiene el agente oxidante sobre las fibras queratínicas simultánea o secuencialmente con respecto a la composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26.
33. Dispositivo de varios compartimentos, donde un primer compartimento contiene una composición tintórea tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26 y un segundo compartimento contiene una composición que incluye un agente oxidante.
34. Utilización de la composición tintórea tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 para la tinción de oxidación de las fibras queratínicas.