

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 566**

51 Int. Cl.:
A61K 8/73 (2006.01)
A61K 8/41 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03293025 .7**
- 96 Fecha de presentación: **04.12.2003**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1426040**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2004**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE TEÑIDO POR OXIDACIÓN PARA FIBRAS QUERATÍNICAS QUE COMPRENDEN UN COLORANTE DE OXIDACIÓN, UN POLÍMERO ASOCIATIVO, UN COMPUESTO CELULÓSICO NO IÓNICO QUE NO CONTIENE LA CADENA GRASA DE C8-C30 Y UN POLÍMERO CATIONICO DE DENSIDAD DE CARGA SUPERIOR A 1 MEG/G Y QUE NO CONTIENE LA CADENA GRASA DE C8-C30.**

30 Prioridad:
06.12.2002 FR 0215469

73 Titular/es:
**L'OREAL
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.02.2012

72 Inventor/es:
**Simonet, Frédéric;
Nicolas-Morgantini, Luc;
Cottard, Francois y
Rondeau, Christine**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.02.2012

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 374 566 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 teñido por oxidación para fibras queratínicas que comprende un colorante de oxidación, un polímero asociativo, un compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ y un polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀.

5 La presente invención se refiere a una composición de teñido por oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas y más particularmente del cabello, que comprende al menos un colorante de oxidación, al menos un polímero asociativo, al menos un compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ y al menos un polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀.

10 Se conoce el teñido de las fibras queratínicas y en particular del cabello humano con composiciones de teñido que contienen precursores de colorantes de oxidación, generalmente denominados "bases de oxidación", en particular orto o para-fenilendiaminas, orto o para-aminofenoles, y bases heterocíclicas.

15 Los precursores de colorantes de oxidación son compuestos inicialmente poco o nada coloreados que desarrollan su poder tintóreo en el seno del cabello en presencia de agentes oxidantes conduciendo a la formación de compuestos coloreados. La formación de estos compuestos coloreados resulta bien de una condensación oxidativa de las "bases de oxidación" sobre sí mismos, o bien de una condensación oxidativa de las "bases de oxidación" sobre compuestos modificadores de la coloración, o "acopladores" que están generalmente presentes en las composiciones tintóreas utilizadas en el teñido por oxidación y están representados más particularmente por metafenilendiaminas, meta-aminofenoles y metadifenoles, y algunos compuestos heterocíclicos.

20 La variedad de las moléculas utilizadas, que están constituidas por una parte por las "bases de oxidación y, por otra parte por los "acopladores" permite la obtención de un paleta de muy rica en colorido.

Las composiciones de teñido por oxidación comprenden además, generalmente, polímeros catiónicos para mejorar las propiedades cosméticas.

25 Sin embargo, la solicitante ha constatado que las composiciones tintóreas que comprenden estos polímeros catiónicos eran poco estables, presentaban propiedades cosméticas poco satisfactorias y poco resistentes al champú.

30 Ahora bien, después de importantes investigaciones llevadas a cabo sobre esta cuestión, la solicitante acaba de descubrir que las composiciones de teñido por oxidación que comprenden un colorante de oxidación, un polímero asociativo catiónico particular, un compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ y un polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ presentan una buena estabilidad fisicoquímica, así como buenas propiedades cosméticas, en particular la suavidad, el alisado, la flexibilidad, la ligereza.

Igualmente, ha constatado que dichas composiciones conferían propiedades cosméticas resistentes al champú. Ha observado así una muy buena resistencia del color al champú.

35 Igualmente, ha constatado que dichas composiciones permitían obtener una selectividad baja, es decir, unas diferencias de coloración bajas a lo largo de una misma fibra queratínica, que puede ser diferentemente sensibilizada (es decir, dañada) entre su punta y su raíz.

Finalmente, ha constatado que dichas composiciones presentaban una agresividad menor frente al medioambiente, debido al uso de celulosa no iónica.

40 La presente invención tiene así por objeto una composición para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, caracterizada porque comprende, en un medio apropiado para el teñido,

a) al menos un colorante de oxidación,

45 b) al menos un polímero asociativo, catiónico seleccionado entre las celulosas cuaternizadas modificadas por grupos que contienen al menos una cadena grasa e hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por grupos que contienen al menos una cadena grasa,

c) al menos un compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀, y

d) al menos un polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀.

50 Otro objeto de la invención se refiere a una composición lista para el uso para el teñido de las fibras queratínicas que comprende al menos un colorante de oxidación, al menos un polímero asociativo, al menos un compuesto celulósico

no iónico que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀, al menos un polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ y un agente oxidante.

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

10 La invención se refiere igualmente a un procedimiento de teñido por oxidación de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que consiste en aplicar sobre las fibras una composición (A) que contiene, en un medio apropiado para el teñido, al menos un colorante de oxidación, al menos un polímero asociativo particular, al menos un compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ y al menos un polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀, revelándose el color a pH alcalino, neutro o ácido, con la ayuda de una composición (B) que contiene al menos un agente oxidante, que se mezcla justo en el momento del uso con la composición (A) o que se aplica sobre las fibras secuencialmente antes o después de la composición (A), sin aclarado intermedio.

15 La invención tiene igualmente por objeto dispositivos de teñido con varios compartimientos o "kits" con varios compartimientos para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello. Un dispositivo según la invención puede comprender un primer compartimiento que contiene al menos un colorante de oxidación, al menos un polímero asociativo particular, al menos un compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ y al menos un polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀, y un segundo compartimiento que contiene un agente oxidante.

20 Otras características, aspectos, objetos y ventajas de la invención aparecerán todavía más claramente en la lectura de la descripción y de los ejemplos que siguen.

Por compuesto celulósico se entiende, según la invención, cualquier compuesto polisacárido que posee en su estructura encadenamientos de restos de glucosa unidos mediante enlaces β-1,4.

25 Los compuestos celulósicos no iónicos que no contienen la cadena grasa de C₈-C₃₀ de la invención se seleccionan exclusivamente entre las celulosas no sustituidas incluidas en una forma microcristalina y los éteres de celulosa.

30 Entre los éteres de celulosa no iónicos que no contienen la cadena grasa de C₈-C₃₀, se pueden citar las alquil(C₁-C₄)celulosas, tales como las metilcelulosas y las etilcelulosas; las hidroxialquil(C₁-C₄)celulosas, tales como las hidroximetilcelulosas; las hidroxietilcelulosas y las hidroxipropilcelulosas; las celulosas mixtas hidroxialquil(C₁-C₄)-alquil(C₁-C₄)celulosas, tales como las hidroxipropil-metilcelulosas, las hidroxietil-metilcelulosas, las hidroxietil-etilcelulosas, y las hidroxibutil-metilcelulosas.

El compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ está presente en la composición en proporciones en peso preferiblemente comprendidas entre 0,1 y 10%, y aún preferiblemente entre 1 y 5% del peso total de la composición.

35 La densidad de carga del polímero catiónico se puede determinar mediante el método KJELDAHL.

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

40 Los polímeros catiónicos de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contienen la cadena grasa de C₈-C₃₀ se pueden seleccionar entre todos los ya conocidos en sí como mejoradores de las propiedades cosméticas del cabello, a saber particularmente los descritos en la solicitud de patente EP-A-337 354 y en las patentes francesas FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 y 2 519 863.

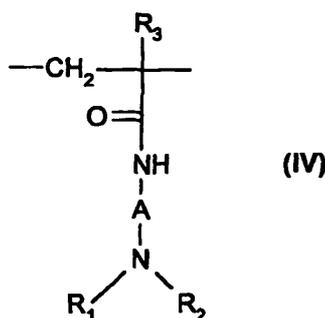
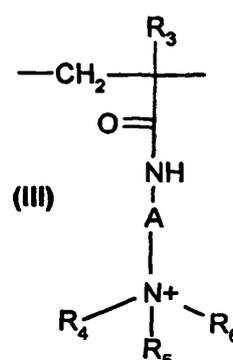
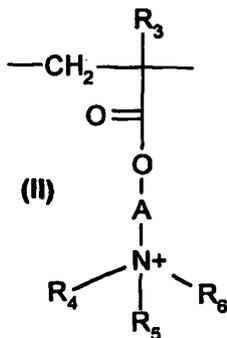
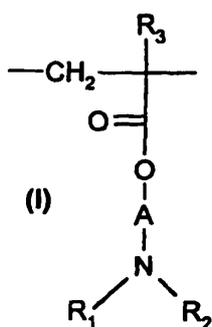
45 Los polímeros catiónicos de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contienen la cadena grasa de C₈-C₃₀ preferidos se seleccionan entre los que contienen unidades que contienen grupos amina primaria, secundaria, terciaria y/o cuaternaria que pueden o bien formar parte de la cadena principal polimérica, o bien ser llevados por un sustituyente lateral directamente unido a esta.

Los polímeros catiónicos de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contienen la cadena grasa de C₈-C₃₀ utilizados generalmente tienen una masa molecular media en número comprendida entre 500 y 5.10⁶ aproximadamente, y preferiblemente comprendida entre 10³ y 3.10⁶ aproximadamente.

50 Entre los polímeros catiónicos de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contienen la cadena grasa de C₈-C₃₀, se pueden citar más particularmente los polímeros de tipo poliamina, poliaminoamida y poliamonio cuaternario.

Son productos conocidos. Se describen en particular en las patentes francesas n.º 2 505 348 o 2 542 997. Entre dichos polímeros, se pueden citar:

(1) los homopolímeros o copolímeros derivados de ésteres o de amidas acrílicas o metacrílicas y que contienen al menos una de las unidades de las fórmulas (I), (II), (III) o (IV) siguientes:



5 en las que:

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

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

R₄, R₅, R₆, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

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

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

15 Los polímeros de la familia (1) pueden contener además una o más unidades que derivan de comonómeros que se pueden seleccionar de la familia de las acrilamidas, metacrilamidas, diacetonas acrilamidas, acrilamidas y metacrilamidas sustituidas en el nitrógeno por alquilos inferiores (C₁-C₄), ácidos acrílicos o metacrílicos o sus ésteres, vinillactamas tales como vinilpirrolidona o vinilcaprolactama, y ésteres vinílicos. Así, entre estos polímeros de la familia (1), se pueden citar:

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

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

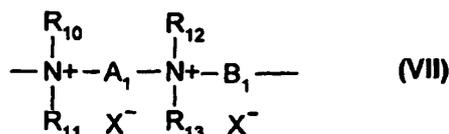
- el copolímero de acrilamida y de metosulfato de metacrililoioxietil-trimetilamonio comercializado con la denominación RETEN por la compañía HERCULES,

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

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

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

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

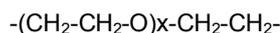


- 10 fórmula (VII) en la que:

R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃, idénticos o diferentes, representan radicales alifáticos, alicíclicos o arilalifáticos que contienen de 1 a 6 átomos de carbono o radicales hidroxialquilalifáticos inferiores, o bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃, juntos o separadamente, constituyen con los átomos de nitrógeno a los que están unidos heterociclos que contienen opcionalmente un segundo heteroátomo diferente de nitrógeno o bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃ representan un radical alquilo de C₁-C₆ lineal o ramificado sustituido con un grupo nitrilo, éster, acilo, amida o -CO-O-R₁₄-D o -CO-NH-R₁₄-D en donde R₁₄ es un alquileo y D un grupo amonio cuaternario;

- 20 A1 y B1 representan grupos polimetilénicos que contienen de 2 a 6 átomos de carbono que pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, y que pueden contener, unidos o intercalados en la cadena principal, uno o varios ciclos aromáticos, o uno o varios átomos de oxígeno, de azufre o grupos sulfóxido, sulfona, disulfuro, amino, alquilamino, hidroxilo, amonio cuaternario, ureido, amida o éster, y X⁻ designa un anión derivado de un ácido mineral u orgánico; A1, R₁₀ y R₁₂ pueden formar, con los dos átomos de nitrógeno a los que están unidos, un ciclo piperazínico; además, si A1 designa un radical alquileo o hidroxialquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado, B1 puede igualmente designar un grupo -(CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n- en el que n está comprendido entre 1 y 100 y preferentemente entre 1 y 50, y D designa:

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



- 30 en 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



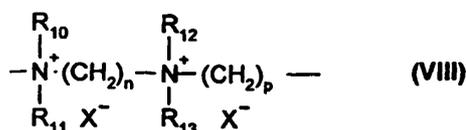
- 35 d) un grupo ureileno de fórmula: -NH-CO-NH-.

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

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

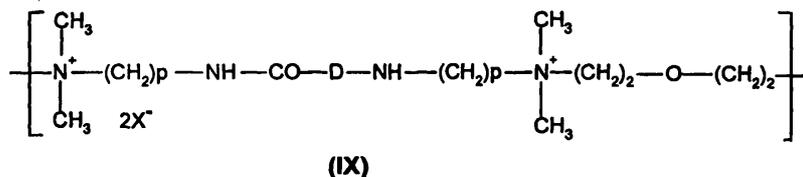
- 40 Polímeros de este tipo están particularmente descritos en las patentes francesas 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 y 2.413.907 y las patentes de EE.UU. 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 y 4.027.020.

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



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

- 5 (8) Los polímeros de poliamonio cuaternario constituidos por unidades de fórmula (IX):



en la que:

p designa un número entero que varía entre 1 a 6 aproximadamente,

D puede ser nulo o puede representar un grupo $-(\text{CH}_2)_r\text{CO}-$ en el que r designa un número igual a 4 o a 7, y

- 10 X^- es un anión derivado de un ácido mineral u orgánico.

Los polímeros catiónicos que contienen unidades de fórmula (IX) están particularmente descritos en la solicitud de patente EP-A-122 324 y pueden ser preparados según los procedimientos descritos en las patentes de EE. UU. n.º 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906 y 4 719 282.

- 15 Entre estos polímeros, se prefieren los de masa molecular medida mediante RMN del carbono 13 inferior a 100.000, y en la fórmula en la que:

p es igual a 3, y

- a) D representa un grupo $-(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$, X designa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del carbono 13 (RMN¹³C) de aproximadamente 5.600; un polímero de este tipo está proporcionado por la compañía MIRANOL con el nombre de MIRAPOL-AD1,
- 20 b) D representa un grupo $-(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$, X designa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del carbono 13 (RMN¹³C) de aproximadamente 8.100; un polímero de este tipo está proporcionado por la compañía MIRANOL con el nombre de MIRAPOL-AZ1,
- c) D designa el valor cero, X designa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del carbono 13 (RMN¹³C) de aproximadamente 25.500; un polímero de este tipo está proporcionado por la compañía MIRANOL con el nombre de MIRAPOL-A15,
- 25 d) un "Copolímero de Bloque" formado por unidades que corresponden a los polímeros descritos en los párrafos a) y c), propuesto por la compañía MIRANOL bajo los nombres MIRAPOL-9 (masa molecular RMN¹³C, aproximadamente 7.800), MIRAPOL-175 (masa molecular RMN¹³C, aproximadamente 8.000), MIRAPOL-95 (masa molecular RMN¹³C, aproximadamente 12.500).
- 30 Aún más particularmente, se prefiere según la invención el polímero con unidades de fórmula (IX) en la que p es igual a 3, D designa el valor cero, X designa un átomo de cloro, siendo la masa molecular medida por RMN del carbono 13 (RMN¹³C) de aproximadamente 25.500.

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

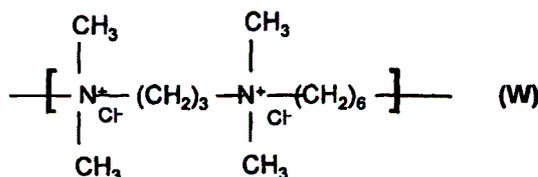
- 35 (10) Las poliaminas como la Polyquart H comercializada por HENKEL, referenciada con el nombre de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" en el diccionario CTFA.

- (11) Los polímeros reticulados en sales de metacrililoiloxialquil(C₁-C₄)trialquil(C₁-C₄)amonio tales como los polímeros obtenidos mediante homopolimerización del dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado por el cloruro de metilo, o por copolimerización de la acrilamida con el dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado por el cloruro de metilo, yendo seguida la homo o copolimerización de una reticulación por un compuesto con insaturación olefínica, en particular la metilen-bis-acrilamida. Más particularmente, se puede utilizar un copolímero reticulado de acrilamida/cloruro de
- 40

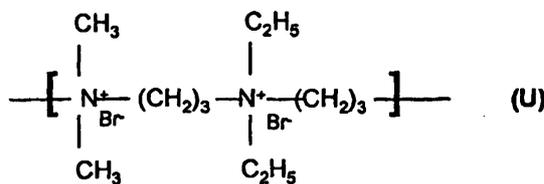
5 metacrililoiloxietil-trimetilamonio (20/80 en peso) en forma de dispersión que contiene un 50% en peso de dicho copolímero en aceite mineral. Esta dispersión se comercializa con el nombre de "SALCARE[®] SC 92" por la compañía ALLIED COLLOIDS. Igualmente, se puede utilizar un homopolímero reticulado de cloruro de metacrililoiloxietil-trimetilamonio que contiene aproximadamente un 50% en peso del homopolímero en aceite mineral o en un éster líquido. Estas dispersiones se comercializan bajo los nombres de "SALCARE[®] SC 95" y "SALCARE[®] SC96" por la compañía ALLIED COLLOIDS.

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 epiclorhidrina, poliureileno cuaternarios y los derivados de la quitina.

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



15 y en particular aquellos cuyo peso molecular, determinado mediante cromatografía por permeación de gel, está comprendido entre 9.500 y 9.900;



y en particular aquellos cuyo peso molecular, determinado mediante cromatografía por permeación de gel, es de aproximadamente 1.200.

20 El polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ está presente en la composición en proporciones en peso preferiblemente comprendidas entre 0,1 y 10%, y más preferiblemente entre 1 y 5% del peso total de la composición.

Los polímeros asociativos son polímeros que comprenden al menos una cadena grasa de C₈-C₃₀ y cuyas moléculas son capaces de asociarse entre sí o con moléculas de otros compuestos en el medio de formulación.

Los polímeros asociativos según la invención se seleccionan entre los polímeros asociativos, catiónicos.

25 Los polímeros asociativos de tipo catiónico utilizados en la presente invención se seleccionan entre

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

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

30 Los radicales alquilo llevados por las celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas anteriormente indicadas incluyen preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono. Los radicales arilo designan preferiblemente los grupos fenilo, bencilo, naftilo o antrilo.

35 Se pueden indicar como ejemplos de alquilhidroxietil-celulosas cuaternizadas de cadenas grasas de C₈-C₃₀, las hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por un grupo alquilo de C₁₂ o C₁₈ tales como los productos QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alquilo de C₁₂) y QUATRISOFT LM-X 529-8 (alquilo de C₁₈) comercializados por la compañía AMERCHOL y los productos CRODACEL QM, CRODACEL QL (alquilo de C₁₂) y CRODACEL QS (alquilo de C₁₈) comercializados por la compañía CRODA.

40 El o los polímeros asociativos están presentes en la composición en contenidos en peso comprendidos preferiblemente entre 0,05 y 10%, y aún más preferiblemente entre 0,1 y 5% del peso total de la composición.

La relación en peso del compuesto celulósico no iónico sin cadena grasa de C₈-C₃₀ sobre el polímero asociativo está comprendida preferiblemente entre 0,1 y 10, y más preferiblemente entre 0,5 y 5.

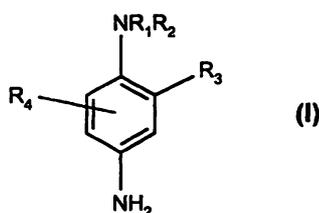
Los colorantes de oxidación que se pueden utilizar según la invención se seleccionan entre las bases de oxidación y/o los acopladores.

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

5 Las bases de oxidación que se pueden utilizar en el marco de la presente invención se seleccionan entre las clásicamente conocidas en el tinte por oxidación, y entre las cuales se pueden citar en particular las orto- y para-fenilendiaminas, las bases dobles, los orto y para-aminofenoles, las bases heterocíclicas, así como sus sales de adición con un ácido.

Se pueden citar en particular:

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



10

en la que:

R₁ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroalquilo de C₁-C₄, polihidroalquilo de C₂-C₄, alcoxi(C₁-C₄)alquilo de (C₁-C₄), alquilo de C₁-C₄ sustituido con un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-aminofenilo;

15 R₂ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroalquilo de C₁-C₄, o polihidroalquilo de C₂-C₄, alcoxi(C₁-C₄)alquilo de (C₁-C₄) o alquilo de C₁-C₄ sustituido con un grupo nitrogenado;

R₁ y R₂ pueden formar, igualmente, con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 cadenas opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo, hidroxilo o ureido;

20 R₃ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, un radical alquilo de C₁-C₄, sulfo, carboxi, monohidroalquilo de C₁-C₄ o hidroalcoxi de C₁-C₄, acetilaminoalcoxi de C₁-C₄, mesilaminoalcoxi de C₁-C₄ o carbamoilaminoalcoxi de C₁-C₄,

R₄ representa un átomo de hidrógeno, de halógeno o un radical alquilo de C₁-C₄.

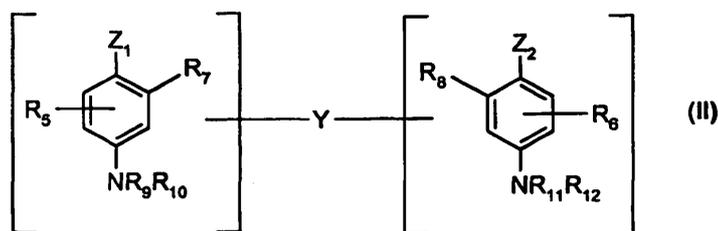
25 Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (I) anterior, se pueden citar en particular los radicales amino, monoalquil (C₁-C₄)amino, dialquil (C₁-C₄)amino, trialquil(C₁-C₄)amino, monohidroalquil(C₁-C₄)amino, imidazolinio y amonio.

30 Entre las para-fenilendiaminas de fórmula (I) anterior, se pueden citar, más particularmente, para-fenilendiamina, paratoluidinodiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,5-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dietil-para-fenilendiamina, N,N-dipropil-para-fenilendiamina, 4-amino-N,N-dietil-3-metil-anilina, N,N-bis-(β-hidroxi-etil)-para-fenilendiamina, 4-N,N-bis-(β-hidroxi-etil)-amino-2-metil-anilina, 4-N,N-bis-(β-hidroxi-etil)-amino-2-cloro-anilina, 2-β-hidroxi-etil-para-fenilendiamina, 2-fluoro-para-fenilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, N-(β-hidroxi-propil)-para-fenilendiamina, 2-hidroxi-metil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina, N,N-(etil,β-hidroxi-etil)-para-fenilendiamina, N-(β,γ-dihidroxi-propil)-para-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-para-fenilendiamina, N-fenil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxi-etiloxi-para-fenilendiamina, 2-β-acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, N-(β-metoxi-etil)-para-fenilendiamina, 2-metil-1-N-β-hidroxi-etil-para-fenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

35 Entre las para-fenilendiaminas de fórmula (I) anterior, se prefieren muy especialmente para-fenilendiamina, paratoluidinodiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxi-etil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxi-etiloxi-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-bis-(β-hidroxi-etil)-para-fenilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

40 - (II) Según la invención, se entiende por bases dobles, los compuestos que comprenden al menos dos núcleos aromáticos que llevan grupos amino y/o hidroxilo.

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



en la que:

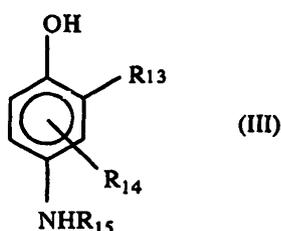
- Z_1 y Z_2 , idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o $-NH_2$ que puede estar sustituido con un radical alquilo de C_1-C_4 o con un brazo de enlace Y;
- 5 - el brazo de enlace Y representa una cadena de alquileo que contiene de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada que puede estar interrumpida o terminada por uno o más grupos nitrogenados y/o por uno o varios heteroátomos tales como átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno, y opcionalmente sustituida con uno o varios radicales hidroxilo o alcoxi de C_1-C_6 ;
- R_5 y R_6 representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 , monohidroxialquilo de C_1-C_4 , polihidroxialquilo de C_2-C_4 , aminoalquilo de C_1-C_4 o un brazo de enlace Y;
- 10 - R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} y R_{12} , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un brazo de enlace Y o un radical alquilo de C_1-C_4 ; entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) no incluyen más que un sólo brazo de enlace Y por molécula.

Entre los grupos nitrogenados de la fórmula (II) anterior, se pueden citar en particular los radicales amino, monoalquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, trialquil(C_1-C_4)amino, monohidroxialquil(C_1-C_4)amino, imidazolinio y amonio.

Entre las bases dobles de fórmulas (II) anteriores, se puede citar más particularmente el N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propanol, 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'-metil-aminofenil)-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.

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

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



en la que:

R_{13} representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como flúor, un radical alquilo de C_1-C_4 , monohidroxialquilo de C_1-C_4 , alcoxi(C_1-C_4)-alquilo de (C_1-C_4) o aminoalquilo de C_1-C_4 , o hidroxialquil(C_1-C_4)aminoalquilo de C_1-C_4 ,

R_{14} representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno tal como flúor, un radical alquilo de C_1-C_4 , monohidroxialquilo de C_1-C_4 , polihidroxialquilo de C_2-C_4 , aminoalquilo de C_1-C_4 , cianoalquilo de C_1-C_4 o alcoxi(C_1-C_4)-alquilo de (C_1-C_4),

R_{15} representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C_1-C_4 .

35 Entre los para-aminofenoles de fórmula (III) anterior, se pueden citar más particularmente el para-aminofenol, el 4-amino-3-metil-fenol, el 4-amino-3-fluoro-fenol, el 4-amino-3-hidroximetil-fenol, el 4-amino-2-metil-fenol, el 4-amino-2-

hidroximetil-fenol, el 4-amino-2-metoximetil-fenol, el 4-amino-2-aminometil-fenol, el 4-amino-2-(β -hidroxietil-aminometil)-fenol, y sus sales de adición con un ácido.

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

- (V) entre las bases heterocíclicas que se pueden utilizar como bases de oxidación en las composiciones tintóreas conformes a la invención, se pueden citar más particularmente los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, los derivados pirazólicos, y sus sales de adición con un ácido.

10 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 2,5-diamino-piridina, 2-(4-metoxifenil)amino-3-amino-piridina, 2,3-diamino-6-metoxi-piridina, 2-(β -metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina, 3,4-diamino-piridina, y sus sales de adición con un ácido.

15 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 91-10659 o en la solicitud de patente WO 96/15765, como 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina, 2,5,6-triaminopirimidina, y los derivados pirazolo-pirimidínicos tales como los mencionados en la solicitud de patente FR-A-2 750 048 y entre los cuales se pueden citar pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 2,5-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; 2,7-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; 3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ol; 3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; 2-(3-amino pirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)-etanol; 2-(7-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol; 2-[(3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol; 2-[(7-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol; 5,6-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 2,6-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 2,5,N7,N7-tetrametil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilamino-pirazol-[1,5-a]-pirimidina; y sus sales de adición y sus formas tautoméricas, cuando existe un equilibrio tautomérico, y sus sales de adición con un ácido.

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

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

40 Los acopladores que se pueden utilizar en el procedimiento de teñido según la invención, son los clásicamente utilizados en las composiciones de teñido por oxidación, es decir los meta-aminofenoles, las metafenilendiaminas, los metadifenoles, los naftoles y los acopladores heterocíclicos tales como, por ejemplo, los derivados indólicos, los derivados indolínicos, el sesamol y sus derivados, los derivados piridínicos, los derivados de pirazolotriazoles, pirazonas, los indazoles, los bencimidazoles, los benzotiazoles, los benzoxazoles, los 1,3-benzodioxoles, las quinolinas, y sus sales de adición con un ácido.

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

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

55 De manera general, las sales de adición con un ácido de las bases de oxidación y de los acopladores son particularmente seleccionadas entre los hidroclouros, hidrobromuros, sulfatos y tartratos, lactatos y acetatos.

La composición según la invención puede aún contener, además de los colorantes de oxidación definidos anteriormente, colorantes directos para enriquecer los matices de reflejos. Estos colorantes directos pueden ser particularmente seleccionados entre los colorantes nitrados, azoicos o antraquinónicos, neutros, catiónicos o aniónicos, en una proporción ponderal de aproximadamente 0,001 a 20% y preferentemente de 0,01 a 10% del peso total de la composición.

La composición (A) y/o la composición (B) pueden contener más particularmente, además, al menos un polímero sustantivo anfótero diferente de los polímeros asociativos de la invención.

Los polímeros sustantivos anfóteros que se pueden utilizar conforme a la presente invención se pueden seleccionar entre los polímeros que comprenden unidades K y M repartidas estadísticamente en la cadena polimérica, en la que K designa una unidad que deriva de un monómero que contiene al menos un átomo de nitrógeno básico y M designa una unidad que deriva de un monómero ácido que contiene uno o más grupos carboxílicos o sulfónicos, o bien K y M pueden designar grupos que derivan de monómeros zwitteriónicos de carboxibetaínas o de sulfobetainas.

K y M pueden asimismo designar una cadena polimérica catiónica que contiene grupos amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria, en la que al menos uno de los grupos amina lleva un grupo carboxílico o sulfónico enlazado por medio de un radical hidrocarbonado, o bien K y M forman parte de una cadena de un polímero con unidad etilen- α,β -dicarboxílica, donde uno de los grupos carboxílicos se hizo reaccionar con una poliamina que contiene uno o más grupos amina primaria o secundaria.

Los polímeros anfóteros más particularmente preferidos que responden a la definición dada antes se seleccionan 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, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido alfa-cloracrílico, y de un compuesto vinílico sustituido, que contiene al menos un átomo básico tal como, más particularmente, los dialquilaminoalquilmetacrilato y acrilato, las dialquilaminoalquil-metacrilamida y acrilamida. Tales compuestos se describen en la patente americana n.º 3 836 537. Asimismo, se puede citar el copolímero de acrilato de sodio/cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio comercializado con la denominación POLYQUART KE 3033 por la compañía HENKEL.

El compuesto vinílico sustituido, que contiene al menos un átomo básico, puede ser también una sal de dialquildialilamonio tal como cloruro de dimetildialilamonio. Los copolímeros de ácido acrílico y de este último monómero están propuestos con las denominaciones MERQUAT 280, MERQUAT 295 y MERQUAT PLUS 3330 por la compañía CALGON.

(2) Los polímeros que contienen unidades que derivan:

a) de al menos un monómero seleccionado entre las acrilamidas o las metacrilamidas sustituidas en el nitrógeno con 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 el 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 6 átomos de carbono y, más particularmente, N-etilacrilamida, la N-terc-butyl-acrilamida, así como las correspondientes metacrilamidas.

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

Los comonómeros básicos preferidos son metacrilatos de aminoetilo, de butil-aminoetilo, de N,N'-dimetilaminoetilo, de N-terc-butyl-aminoetilo.

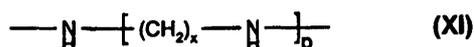
Se utilizan particularmente los copolímeros cuya denominación CTFA (4.^a edición, 1991) es copolímero de octilacrilamida/acrilatos/butilaminoetilmetacrilato, tales como los productos comercializados con la denominación AMPHOMER o LOVOCRYL 47 por la compañía NATIONAL STARCH.

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



en la que R₁₉ representa un radical divalente derivado de un ácido dicarboxílico saturado, de un ácido alifático mono o dicarboxílico con doble unión etilénica, de un éster de un alcohol inferior que tiene de 1 a 6 átomos de carbono de estos ácidos o de un radical que deriva de la adición de cualquiera de dichos ácidos con una amina bis-primaria o bis-secundaria, y Z designa un radical de una polialquilen-poliamina bis-primaria, mono o bis-secundaria y preferiblemente representa:

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



en el que x=2 y p=2 ó 3, o bien x=3 y p=2

derivando este radical de la dietilentriamina, trietilentetraamina o dipropilentiamina;

b) en las proporciones de 0 a 40% en moles, el radical (XI) anterior, en el que x=2 y p=1 y que deriva de la etilendiamina, o el radical que deriva de la piperazina;

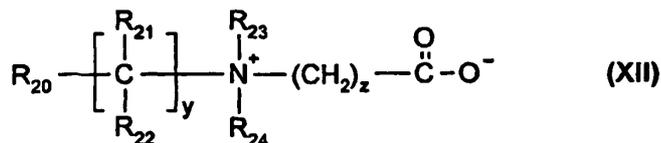


c) en las proporciones de 0 a 20% en moles, el radical -NH-(CH₂)₆-NH- que deriva de la hexametildiamina, estando estas poliaminoaminas reticuladas por la adición de un agente reticulante bifuncional seleccionado entre las epihalohidrinadas, los diepóxidos, los dianhídridos, los derivados bis-insaturados, por medio de 0,025 a 0,35 moles de agente reticulante por grupo amina de la poliaminoamida y alcoilados por la acción de ácido acrílico, de ácido cloracético o de una alcanosultona, o de sus sales.

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

Las alcanosultonas utilizadas en la alcoilación son preferiblemente propano- o butanosultona, las sales de los agentes de alcoilación son preferiblemente las sales de sodio o de potasio.

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

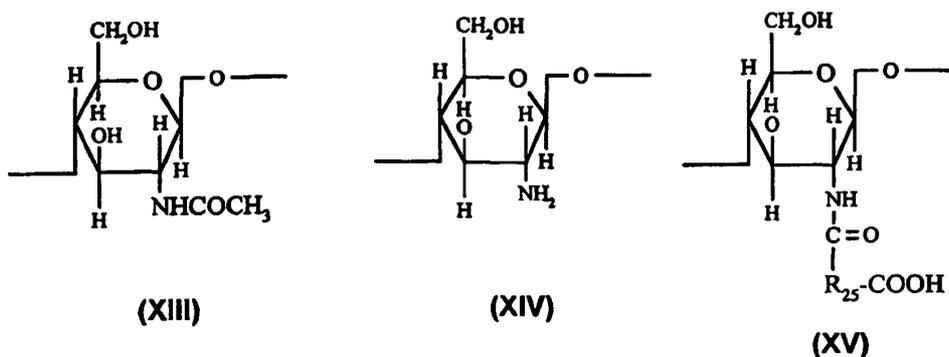


en la que R₂₀ designa un grupo insaturado polimerizable tal como un grupo acrilato, metacrilato, acrilamida o metacrilamida, y z representa un número entero de 1 a 3, R₂₁ y R₂₂ representan un átomo de hidrógeno, metilo, etilo o propilo, R₂₃ y R₂₄ representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de tal manera que la suma de los átomos de carbono en R₂₃ y R₂₄ no pase de 10.

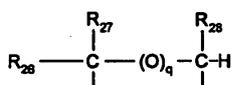
Los polímeros que comprenden tales unidades pueden asimismo comprender unidades derivadas de monómeros no zwitteriónicos, tales como el acrilato o el metacrilato de dimetil- o dietilaminoetilo o alquilacrilatos o metacrilatos, acrilamidas o metacrilamidas o el acetato de vinilo.

A título de ejemplo, se puede citar el copolímero de metacrilato de butilo/metacrilato de dimetilcarboximetilamonio-etilo tal como el producto comercializado con la denominación DIAFORMER Z301 por la compañía SANDOZ.

(5) los polímeros derivados del quitosano descritos particularmente en las patentes francesas n.º 2137684 o US-3879376, que contienen unidades monoméricas que responden a las fórmulas (XIII), (XIV), (XV) siguientes, reunidas en su cadena:



estando la unidad (XIII) presente en proporciones comprendidas entre 0 y 30%, la unidad (XIV) en proporciones comprendidas entre 5 y 50% y la unidad (XV) en proporciones comprendidas entre 30 y 90%, entendiéndose que en esta unidad (XV), R₂₅ representa un radical de fórmula:



5

en la que q designa cero ó 1;

si q=0, R₂₆, R₂₇ y R₂₈, idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un resto metilo, hidroxilo, acetoxi o amino, un resto monoalcoilamina o un resto dialcoilamina opcionalmente interrumpidos por uno o más átomos de nitrógeno y/o opcionalmente sustituidos con uno o más grupos amina, hidroxilo, carboxilo, alcoilto, sulfónico, un resto alcoilto cuyo grupo alcoilto lleva un resto de amino, siendo uno al menos de los radicales R₂₆, R₂₇ y R₂₈ en este caso un átomo de hidrógeno;

10

o si q=1, R₂₆, R₂₇ y R₂₈ representan cada uno un átomo de hidrógeno, así como las sales formadas por estos compuestos con bases o ácidos.

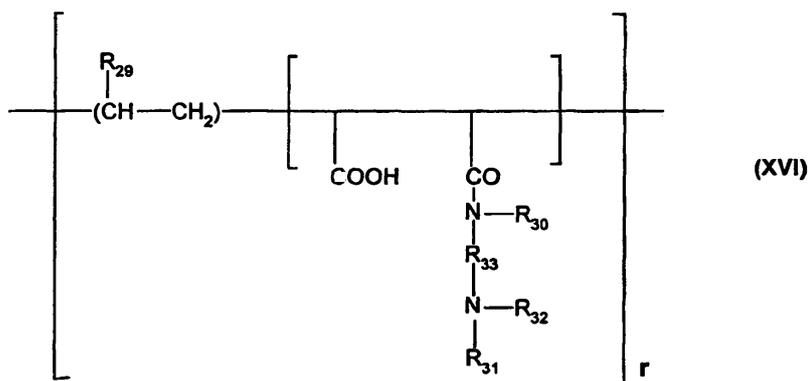
Polímeros de este tipo más particularmente preferidos comprenden de 0 a 20% en peso de unidades (XIII), de 40 a 50% en peso de unidades (XIV) y de 40 a 50% en peso de unidades (XV) en los que R₂₅ designa el radical -CH₂-CH₂-;

15

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

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

20



en la que R₂₉ representa un átomo de hidrógeno, un radical CH₃O, CH₃CH₂O, fenilo, R₃₀ designa hidrógeno o un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo, R₃₁ designa hidrógeno o un radical alquilo inferior, tal como metilo, etilo, R₃₂ designa un radical alquilo inferior tal como metilo, etilo o un radical que responde a la fórmula -R₃₃-N(R₃₁)₂, representando R₃₃ un grupo -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, teniendo R₃₁ los significados mencionados antes,

25

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

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

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

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

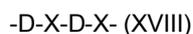


en la que D designa un radical



10 y X designa el símbolo E o E', E o E' idénticos o diferentes designan un radical bivalente, que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada que contiene hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal no sustituida o sustituida con grupos hidroxilo y que pueden incluir además átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, 1 a 3 ciclos aromáticos y/o heterocíclicos; estando los átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre presentes en forma de grupos éter, tioéter, sulfóxido, sulfona, sulfonio, alquilamina, alquenilamina, grupos hidroxilo, bencilamina, óxido de amina, amonio cuaternario, amida, imida, alcohol, éster y/o uretano;

15 b) los polímeros de fórmula:



en la que D designa un radical



20 y X designa el símbolo E o E' y al menos una vez E'; teniendo E el significado indicado anteriormente y E' es un radical bivalente que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, sustituido o no por uno o varios radicales hidroxilo y que contiene uno o varios átomos de nitrógeno, estando el átomo de nitrógeno sustituido con una cadena alquilo interrumpida opcionalmente por un átomo de oxígeno y que contiene, obligatoriamente, una o varias funciones carboxilo o una o varias funciones hidroxilo y betainizadas por la reacción con el ácido cloracético o un cloracetato de sosa.

25 (9) Los copolímeros alquil(C₁-C₅)viniléter/anhídrido maleico modificado parcialmente por semiamidificación con una N,N-dialquilaminoalquilamina tal como la N,N-dimetilaminopropilamina o por semiesterificación con una N,N-dialcanolamina. Estos copolímeros pueden asimismo incluir otros comonómeros vinílicos, tales como la vinilcaprolactama.

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

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

Las composiciones de la invención comprenden preferiblemente uno o más tensioactivos.

35 El o los tensioactivos pueden ser seleccionados indiferentemente, solos o en mezcla, en el seno de los tensioactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos, zwitteriónicos y catiónicos.

Los tensioactivos que convienen para la realización de la presente invención son, particularmente, los siguientes:

(i) Tensioactivo(s) aniónico(s):

40 A título de ejemplo de tensioactivos aniónicos que se pueden utilizar, solos o en mezcla, en el marco de la presente invención, se pueden citar particularmente (lista no limitativa) las sales (en particular, las sales alcalinas, en particular de sodio, sales de amonio, sales de aminas, sales de aminoalcoholes o sales de magnesio) de los compuestos siguientes: alquilsulfatos, alquilétersulfatos, alquilamidoétersulfatos, alquilarilpoliétersulfatos, monoglicérido sulfatos; alquilsulfonatos, alquilfosfatos, alquilamidasulfonatos, alquilarilsulfonatos, α-olefina-sulfonatos, parafina-sulfonatos; alquil(C₆-C₂₄)sulfosuccinatos, alquil(C₆-C₂₄)étersulfosuccinatos, alquil(C₆-C₂₄)amidassulfosuccinatos; alquil(C₆-C₂₄)sulfoacetatos; acil(C₆-C₂₄)sarcosinatos y acil(C₆-C₂₄)glutamatos. Se pueden igualmente utilizar los ésteres de alquil(C₆-C₂₄)poliglicósidos carboxílicos tales como los alquilglucósido citratos, los alquilpoliglicósido tartrato y los

alquilpoliglicósido sulfosuccinatos, los alquilsulfosuccinatos; los acilsetionatos y los N-aciltauratos, el radical alquilo o acilo de cualquiera de los diferentes compuestos incluye preferiblemente de 12 a 20 átomos de carbono, y el radical arilo designa preferiblemente un grupo fenilo o bencilo. Entre los tensioactivos aniónicos que también se pueden utilizar, se pueden citar también las sales de ácidos grasos, tales como las sales de ácidos oleico, ricinoleico, palmítico, esteárico, los ácidos de aceite de copra o de aceite de copra hidrogenado; los acil-lactilatos cuyo radical comprende 8 a 20 átomos de carbono. Se pueden igualmente utilizar los ácidos de alquil-D-galactosido urónicos y sus sales, los ácidos alquil(C₆-C₂₄)éter-carboxílicos polioxilalquilenados, los ácidos alquil(C₆-C₂₄)aril-éter carboxílicos polioxilalquilenados, los ácidos alquil(C₆-C₂₄)amido-éter carboxílicos polioxilalquilenados, y sus sales, en particular los que contienen de 2 a 50 grupos óxido de alquileo en particular de etileno, y sus mezclas.

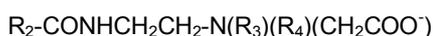
(ii) Tensioactivo(s) no iónico(s):

Los agentes tensioactivos no iónicos son también compuestos bien conocidos en sí (véase particularmente a este respecto "Handbook of Surfactants" por M.R. PORTER, ediciones Blackie & Son (Glasgow y Londres), 1991, p. 116-178) y su naturaleza no reviste, en el marco de la presente invención, ningún carácter crítico. Así, estos pueden ser seleccionados, en particular, entre (lista no limitativa) los alcoholes, los alfadioles, los alquilfenoles polietoxilados, polipropoxilados, que tienen una cadena grasa que contiene por ejemplo de 8 a 18 átomos de carbono, pudiendo estar comprendido el número de grupos óxido de etileno u óxido de propileno, particularmente, entre 2 a 50. Se pueden citar igualmente los copolímeros de óxido de etileno y de propileno, los condensados de óxido de etileno y de propileno sobre alcoholes grasos; las amidas grasas polietoxiladas que tienen preferiblemente de 2 a 30 moles de óxido de etileno, las amidas grasas poligliceroladas que contienen una media de 1 a 5 grupos glicerol, y en particular de 1,5 a 4; los ésteres de ácido graso del sorbitán oxietilenados que tienen de 2 a 30 moles de óxido de etileno; los ésteres de ácidos grasos de sacarosa, los ésteres de ácidos grasos del polietilenglicol, los alquilpoliglicósidos, los derivados de N-alquil-glucamina, los óxidos de aminas tales como los óxidos de alquil(C₁₀-C₁₄)aminas o los óxidos de N-acilaminopropilmorfolina. Se señalará que los alquilpoliglicósidos constituyen tensioactivos no iónicos que encajan particularmente bien en el marco de la presente invención.

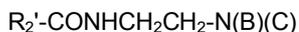
(iii) Tensioactivo(s) anfótero(s) o zwitteriónico(s):

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

Entre los derivados de aminas, se pueden citar los productos comercializados con la denominación MIRANOL, tales como se describen en las patentes US-2 528 378 y US-2 781 354 y clasificados en el diccionario CTFA, 3.^a edición, 1982, con las denominaciones Anfocarboxiglicinatos y Anfocarboxipropionatos de estructuras respectivas:



en la que: R₂ designa un radical alquilo lineal o ramificado de C₅-C₂₀ que proviene por ejemplo de un ácido R₂-COOH presente en el aceite de copra hidrolizado, un radical heptilo, nonilo o undecilo, R₃ designa un grupo beta-hidroxiethyl y R₄ un grupo carboximetilo; y



en la que:

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

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

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

R₂' designa un radical alquilo, lineal o ramificado, saturado o no, de C₅-C₂₀, de un ácido R₉-COOH presente, por ejemplo, en el aceite de copra o en el aceite de lino hidrolizado, un radical alquilo, particularmente de C₇, C₉, C₁₁ o C₁₃, un radical alquilo de C₁₇ y su forma iso, un radical C₁₇ insaturado.

Estos compuestos están clasificados en el diccionario CFTA, 5.^a edición, 1993, con las denominaciones Cocoanfodiacetato de disodio, Lauroanfodiacetato de disodio, Caprilanfodiacetato de disodio, Capriloanfodiacetato de disodio, Cocoanfodipropionato de disodio, Lauroanfodipropionato de disodio, Caprilanfodipropionato de disodio, Capriloanfodipropionato de disodio, Ácido Lauroanfodipropiónico, Ácido Cocoanfodipropiónico.

A título de ejemplo, se puede citar el cocoanfodiacetato comercializado bajo la denominación comercial MIRANOL[®] C2M concentrado por la compañía RHODIA CHIMIE.

(iv) Tensioactivos catiónicos:

5 Entre los tensioactivos catiónicos se pueden citar en particular (lista no limitativa): las sales de aminas grasas primarias, secundarias o terciarias, opcionalmente 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.

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

10 Las composiciones según la invención pueden asimismo contener agentes de ajuste de la reología no asociativos, tales como espesantes celulósicos (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.), la goma guar y sus derivados (hidroxipropilguar, etc.), las gomas de origen microbiano (goma de xantano, goma de escleroglucano, etc.), espesantes sintéticos, tales como los homopolímeros reticulados de ácido acrílico o de ácido acrilamidopropanosulfónico.

Estos espesantes complementarios pueden representar de 0,01 a 10% en peso del peso total de la composición.

15 El medio de la composición apropiado para el tinte es preferiblemente un medio acuoso constituido por agua y puede, ventajosamente, contener disolventes orgánicos aceptables cosméticamente, de los cuales, más particularmente, alcoholes tales como el alcohol etílico, el alcohol isopropílico, el alcohol bencílico y el alcohol fenilético, o polioles o éteres de polioles tales como, por ejemplo, los éteres monometílico, monoetilico y monobutílico de etilenglicol, el propilenglicol o sus éteres tales como, por ejemplo, el monometiléter de propilenglicol, el butilenglicol, el dipropilenglicol así como los alquileteres de dietilenglicol como, por ejemplo, el monoetiléter o el monobutiléter del dietilenglicol.

20 Los disolventes pueden entonces estar presentes en concentraciones comprendidas entre aproximadamente 0,5 y 20% y, preferiblemente, entre aproximadamente 2 y 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

25 La composición (A) puede comprender incluso una cantidad eficaz de otros agentes, por otra parte ya conocidos anteriormente en la coloración por oxidación, tales como diversos adyuvantes habituales como agentes secuestrantes, tal como EDTA y el ácido etidróico, filtros UV, ceras, siliconas volátiles o no, cíclicas o lineales o ramificadas, organomodificadas (en particular por grupos aminas) o no, conservantes, ceramidas, seudoceramidas, aceites vegetales, minerales o de síntesis, las vitaminas o provitaminas como el pantenol.

30 Dicha composición puede igualmente comprender agentes reductores o antioxidantes. Estos pueden ser seleccionados, en particular, entre el sulfito de sodio, el ácido tioglicólico, el ácido tioláctico, el bisulfito de sodio, el ácido deshidroascórbico, la hidroquinona, la 2-metil-hidroquinona, la terc-butil-hidroquinona y el ácido homogentístico, y están entonces generalmente presentes en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0,05 y 1,5% en peso con respecto al peso total de la composición.

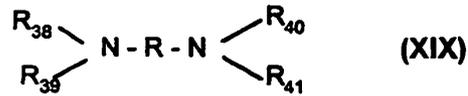
35 Por supuesto, el experto en la materia tratará de seleccionar el o los eventuales compuestos complementarios mencionados anteriormente, de tal manera que las propiedades ventajosas relacionadas intrínsecamente con la composición tintórea según la invención no sean, o no sea sustancialmente, alteradas por la o las adjunciones consideradas.

40 En la composición lista para usar o en la composición (B), el agente oxidante se selecciona preferiblemente entre el peróxido de urea, los bromatos o ferricianuros de metales alcalinos, los persales tales como los perboratos y los persulfatos. Se prefiere particularmente al uso del peróxido de hidrógeno. Este agente oxidante está ventajosamente constituido por una disolución de agua oxigenada cuya dosificación puede variar, más particularmente, de aproximadamente 1 a 40 volúmenes, y aún más preferiblemente de aproximadamente 5 a 40.

45 Se pueden asimismo utilizar a título de agente oxidante una o más enzimas de oxidorreducción tales como las lacasas, peroxidases y oxidorreductasas de 2 electrones (tales como la uricasa), según sea el caso, en presencia de su donante o cofactor respectivo.

El pH de la composición lista para usar y aplicada sobre las fibras queratínicas [composición que resulta de la mezcla de la composición tintórea (A) y de la composición oxidante (B)], está generalmente comprendido entre los valores de 4 y 11. Preferentemente, está comprendido entre 6 y 10, y se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes bien conocidos en el estado de la técnica de teñido de fibras queratínicas.

50 Entre los agentes alcalinizantes, se pueden citar, a título de ejemplo, amoniaco, carbonatos alcalinos, alcanolaminas tales como las mono, di y trietanolaminas así como sus derivados, las hidroxialquilaminas y las etilendiaminas oxietiladas y/o oxipropiladas, los hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de fórmula (XIX) siguiente:



en la que R es un resto propileno opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C₁-C₄; R₃₈, R₃₉, R₄₀ y R₄₁, idénticos o diferentes, que representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ o hidroxialquilo de C₁-C₄.

- 5 Los agentes acidificantes son clásicamente, a título de ejemplo, ácidos minerales u orgánicos tal como el ácido clorhídrico, ortofosfórico, ácidos carboxílicos tal como el ácido tártrico, cítrico, láctico o ácidos sulfónicos.

El procedimiento de teñido según la invención consiste en, preferiblemente, aplicar la composición lista para usar, realizada extemporáneamente en el momento del uso a partir de las composiciones (A) y (B) descritas antes, en las fibras queratínicas secas o húmedas, y en dejar actuar durante un tiempo de reposo comprendido, preferiblemente, entre 1 y 60 minutos, más preferiblemente entre 10 y 45 minutos, aclarar las fibras y después, opcionalmente, lavarlas con champú, después aclararlas de nuevo y secarlas.

Una variante de este procedimiento consiste en aplicar secuencialmente, de manera escalonada o simultánea sobre las fibras queratínicas secas o húmedas con un eventual aclarado intermedio, una composición descrita anteriormente y una composición que comprende un agente oxidante, y dejar actuar dichas composiciones durante un tiempo de reposo comprendido entre 1 y 60 minutos, aclarar las fibras y después opcionalmente lavarlas con champú, aclararlas nuevamente y secarlas.

REIVINDICACIONES

1. Composición para el teñido por oxidación de fibras queratínicas, en particular de fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, caracterizada por que comprende, en un medio apropiado para el teñido,

a) al menos un colorante de oxidación,

5 b) al menos un polímero asociativo catiónico seleccionado entre las celulosas cuaternizadas modificadas por grupos que contienen al menos una cadena grasa y las hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas por grupos que contienen al menos una cadena grasa,

c) al menos un compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀, y

10 d) al menos un polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀.

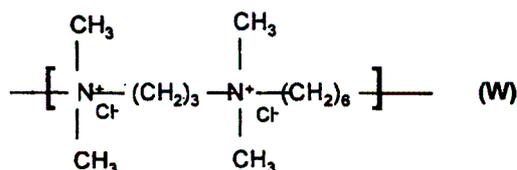
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ se selecciona entre las celulosas no sustituidas y los éteres de celulosa.

15 3. Composición según la reivindicación 2, caracterizada por que el compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ se selecciona entre las alquil(C₁-C₄)celulosas; las hidroxialquil(C₁-C₄)celulosas; hidroxietilcelulosas y las hidroxipropilcelulosas; las celulosas mixtas hidroxialquil(C₁-C₄)-alquil (C₁-C₄)celulosas.

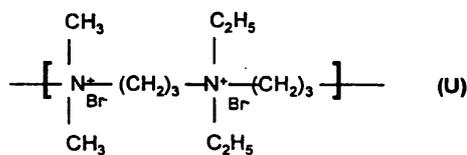
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ está presente en la composición en proporciones en peso comprendidas entre 0,1 y 10%, y preferiblemente entre 1 y 5% del peso total de la composición.

20 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ es el homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ es un polímero con unidades recurrentes que responden a la fórmula (W) siguiente:



25 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene cadena grasa de C₈-C₃₀ es un polímero con unidades recurrentes que responden a la fórmula (U) siguiente:



30 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero catiónico de densidad de carga superior a 1 meq/g y que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ está presente en la composición en proporciones en peso comprendidas entre 0,1 y 10%, y preferiblemente entre 1 y 5% del peso total de la composición.

35 9. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que los grupos alquilo de las celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas contienen de 8 a 30 átomos de carbono.

10. Composición según las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero anfífilo catiónico es una hidroxietilcelulosa cuaternizada modificada por un grupo alquilo de C₁₂ o C₁₈.

40 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el o los polímeros asociativos están presentes en la composición en contenidos en peso comprendidas entre 0,05 y 10%, y más preferiblemente entre 0,1 y 5% del peso total de la composición.

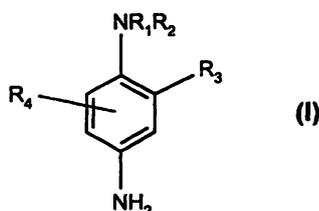
12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la relación en peso del compuesto celulósico no iónico que no contiene la cadena grasa de C₈-C₃₀ sobre el polímero asociativo está comprendida entre 0,1 y 10, más preferiblemente entre 0,5 y 5.

5 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el colorante de oxidación se selecciona entre las bases de oxidación y/o los acopladores.

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

15. Composición según la reivindicación 13 ó 14, caracterizada por que las bases de oxidación se seleccionan entre las orto- y para-fenilendiaminas, las bases dobles, los orto- y para-aminofenoles, las bases heterocíclicas, así como de las sales de adición de estos compuestos con un ácido.

10 16. Composición según la reivindicación 15, caracterizada por que las para-fenilendiaminas se seleccionan entre los compuestos de estructura (I) siguiente:



en la que:

15 - R₁ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroxiálquilo de C₁-C₄, polihidroxiálquilo de C₂-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo de (C₁-C₄), alquilo de C₁-C₄ sustituido con un grupo nitrogenado, fenilo o 4'-aminofenilo;

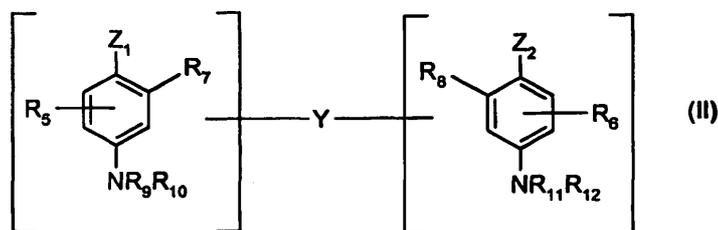
- R₂ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroxiálquilo de C₁-C₄, o polihidroxiálquilo de C₂-C₄, alcoxi(C₁-C₄)-alquilo de (C₁-C₄) o alquilo de C₁-C₄ sustituido con un grupo nitrogenado;

20 R₁ y R₂ pueden asimismo formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo nitrogenado de 5 ó 6 cadenas opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo, hidroxilo o ureido;

- R₃ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, un radical alquilo de C₁-C₄, sulfo, carboxi, monohidroxiálquilo de C₁-C₄ o hidroxiálcoxi de C₁-C₄, acetilaminoalcoxi de C₁-C₄, mesilaminoalcoxi de C₁-C₄ o carbamoilaminoalcoxi de C₁-C₄,

25 - R₄ representa un átomo de hidrógeno, de halógeno o un radical alquilo de C₁-C₄.

17. Composición según la reivindicación 15, caracterizada por que las bases dobles se seleccionan entre los compuestos de estructura (II) siguiente:



en la que:

30 - Z₁ y Z₂, idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o -NH₂ que puede ser sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄ o con un brazo de enlace Y;

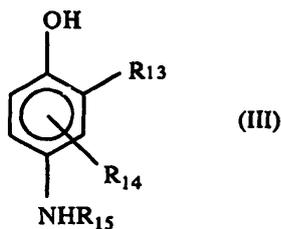
- el brazo de enlace Y representa una cadena alquilenos que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada que puede estar interrumpida o terminada por uno o más grupos nitrogenados y/o por uno o más heteroátomos y opcionalmente sustituida con uno o más radicales hidroxilo o alcoxi de C₁-C₆;

35 - R₅ y R₆ representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, monohidroxiálquilo de C₁-C₄, polihidroxiálquilo de C₂-C₄, aminoalquilo de C₁-C₄ o un brazo de enlace Y;

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

entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) incluyen sólo un brazo de enlace Y por molécula.

5 18. Composición según la reivindicación 15, caracterizada por que los para-aminofenoles se seleccionan entre los compuestos de estructura (III) siguientes:



en la que:

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

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

R₁₅ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₄.

15 19. Composición según la reivindicación 15, caracterizada por que las bases heterocíclicas se seleccionan entre los derivados piridínicos, pirimidínicos y pirazólicos.

20. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, caracterizada por que las bases de oxidación representan de 0,0005 a 12%, y preferiblemente de 0,005 a 8% en peso del peso total de la composición.

20 21. Composición según la reivindicación 13, caracterizada por que los acopladores se seleccionan entre las metafenilendiaminas, meta-aminofenoles, metadifenoles, los acopladores heterocíclicos, y las sales de adición de estos compuestos con un ácido.

22. Composición según la reivindicación 13 ó 21, caracterizada por que los acopladores representan de 0,0001 a 10% y preferiblemente de 0,005 a 5% en peso del peso total de la composición.

25 23. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 22, caracterizada por que las sales de adición con un ácido de los colorantes de oxidación se seleccionan entre hidroclouros, hidrobromuros, sulfatos, tartratos, lactatos y acetatos.

24. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que además comprende colorantes directos.

30 25. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende al menos un tensioactivo seleccionado entre los tensioactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos, zwitteriónicos y catiónicos.

26. Composición según la reivindicación 25, caracterizada por que el tensioactivo es no iónico.

27. Composición según la reivindicación 25 ó 26, caracterizada por que los tensioactivos representan de 0,01 a 40% y preferiblemente de 0,5 a 30% en peso del peso total de la composición.

35 28. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende al menos un espesante suplementario.

29. Composición según la reivindicación 28, caracterizada por que el espesante suplementario es un espesante celulósico, un derivado de goma guar, una goma de origen microbiana, un espesante sintético.

40 30. Composición según la reivindicación 28 ó 29, caracterizada por que el o los espesantes suplementarios representan de 0,01 a 10% en peso del peso total de la composición.

31. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que además comprende al menos un agente reductor, en cantidades comprendidas entre 0,05 y 1,5% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 5 32. Composición lista para usar según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizada por que además comprende un agente oxidante.
33. Composición según la reivindicación 32, caracterizada por que el agente oxidante se selecciona entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos o ferricianuros de metales alcalinos, los persales, las enzimas de oxidorreducción con opcionalmente su donante o cofactor respectivo.
34. Composición según la reivindicación 32, caracterizada por que el agente oxidante es el peróxido de hidrógeno.
- 10 35. Composición según la reivindicación 34, caracterizada por que el agente oxidante es una disolución de agua oxigenada cuyo título varía de 1 a 40 volúmenes.
36. Composición según la reivindicación 35, caracterizada por que posee un pH comprendido entre 4 y 11.