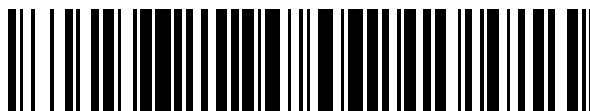


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 803**

51 Int. Cl.:
A61K 8/87 (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)
A61K 8/86 (2006.01)
A61K 8/41 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04291095 .0**
96 Fecha de presentación: **28.04.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1473025**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2004**

54 Título: **Composición tintórea que comprende el 2-cloro-6-metil-3-aminofenol como acoplador, una base de oxidación y un polímero asociativo**

30 Prioridad:
29.04.2003 FR 0305242

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.06.2012

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

72 Inventor/es:
Audousset, Marie-Pascale

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 383 803 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 comprende el 2-cloro-6-metil-3-aminofenol como acoplador, una base de oxidación y un polímero asociativo

5 La invención tiene por objeto una composición para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas, y en particular unas fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, que comprende el 2-cloro-6-metil-3-aminofenol como acoplador, al menos una base de oxidación y al menos un polímero asociativo espesante.

10 Es conocido teñir las fibras queratínicas y en particular las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, con unas composiciones de teñido que contienen unos precursores de colorantes por oxidación, generalmente denominados "bases de oxidación", tales como las orto o para-fenilendiaminas, los orto o para-aminofenoles, y los compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son unos compuestos incoloros o débilmente coloreados que, asociados a productos oxidantes, pueden dar origen, mediante un proceso de condensación oxidativa, a compuestos coloreados.

15 Se sabe también que se puede hacer variar los matices obtenidos con estas bases de oxidación asociándolas con acopladores o modificadores de coloración, siendo estos últimos seleccionados en particular entre las metadiaminas aromáticas, los meta-aminofenoles, los metadifenoles, y ciertos compuestos heterocíclicos tales como unos compuestos indólicos.

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

20 Estas bases de oxidación y estos acopladores son formulados en unos soportes que permiten su aplicación sobre las fibras queratínicas después de la mezcla con un agente oxidante.

25 Para situar el producto de coloración por oxidación con la aplicación sobre los cabellos a fin de que no se derrita sobre la cara o fuera de las zonas que se propone teñir, se puede introducir en estos soportes unos espesantes tradicionales, tales como el ácido poliacrílico reticulado, las hidroxietilcelulosas, las ceras y unas mezclas de agentes tensioactivos no iónicos de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) convenientemente seleccionados, así como unos polímeros asociativos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros. Se pueden citar, por ejemplo, las composiciones para la coloración de las fibras queratínicas que comprenden un colorante por oxidación y un polímero espesante que comprende al menos una cadena grasa y al menos un alcohol graso mono o poliglicerilado descritos en el documento US2001/023514.

30 La coloración denominada "permanente" obtenida gracias a estos colorantes por oxidación debe, por otra parte, satisfacer un cierto número de exigencias. Así, no debe tener ningún inconveniente en el plano toxicológico, debe permitir obtener unos matices en la intensidad deseada y presentar una buena resistencia frente a los agentes exteriores tales como la luz, las inclemencias, el lavado, las ondulaciones permanentes, la transpiración y los roces.

35 Los colorantes deben asimismo permitir cubrir las canas, y finalmente ser lo menos selectivos posible, es decir permitir obtener unas diferencias de coloración lo más bajas posibles a lo largo de una misma fibra queratínica, que está en general diferentemente sensibilizada (es decir, estropeada) entre su punta y su raíz.

Ya se ha propuesto, en particular en la solicitud de patente alemana DE 30 16 008 unas composiciones para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas que comprenden 2-cloro-6-metil-3-aminofenol o 2-metil-6-cloro-3-aminofenol como acoplador, en asociación con unas bases de oxidación clásicamente utilizadas para el teñido por oxidación, tales como, por ejemplo, ciertas para-fenilendiaminas, el para-aminofenol o unas bases heterocíclicas.

40 La solicitud de patente WO 96/15765 describe unas composiciones para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas que comprenden el 2-cloro-6-metil-3-aminofenol como acoplador y el 2-(2,5-diaminofenil)etanol como base de oxidación. La solicitud de patente WO 96/15766 describe unas composiciones para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas que comprenden la asociación específica del 2-cloro-6-metil-3-aminofenol como acoplador y de una base de oxidación particular seleccionada entre los derivados de para-aminofenol sustituido en posición 2 ó 3 como por ejemplo el 3-metil-4-aminofenol, el 2-alil-4-aminofenol o también el 2-aminometil-4-aminofenol. Los documentos DE 20118982 y WO 0141717 citan también como acopladores utilizables en coloración capilar el 2-cloro-6-metil-3-aminofenol.

50 Sin embargo, tales composiciones no son totalmente satisfactorias, en particular desde el punto de vista de la resistencia de las coloraciones obtenidas frente a diversas agresiones que pueden sufrir los cabellos, y en particular frente a los champúes, la luz, el sudor y las deformaciones permanentes, y desde el punto de vista de la potencia y de la cromaticidad de las coloraciones obtenidas.

El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas que no presenta los inconvenientes de la técnica anterior. En particular, el objetivo de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones que conducen a unas coloraciones con matices variados, potentes,

cromáticos, estéticos, poco selectivos y que resisten bien a las diversas agresiones que pueden sufrir los cabellos, tales como los champúes, la luz, el sudor y las deformaciones permanentes.

Este objetivo es alcanzado por la presente invención, que tiene por objeto una composición para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas que comprende, en un medio apropiado para el teñido:

- 5 - al menos un acoplador seleccionado entre el 2-cloro-6-metil-3-aminofenol y sus sales de adición;
- al menos una base de oxidación; y
- al menos un polímero asociativo espesante que comprende al menos una cadena grasa de C₈-C₃₀.

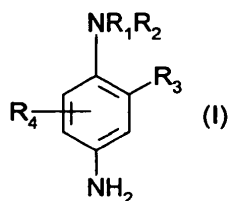
La composición de la presente invención permite, en particular, obtener una coloración de las fibras queratínicas más intensa y más cromática, poco selectiva y persistente.

- 10 La invención tiene también por objeto un procedimiento de teñido por oxidación de las fibras queratínicas, y en particular unas fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, que utiliza esta composición.

Otro objeto de la invención es el uso de la composición de la presente invención para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas, y en particular unas fibras queratínicas humanas tales como los cabellos.

- 15 Las bases de oxidación que se pueden utilizar en la composición tintórea conforme a la invención se seleccionan preferiblemente entre las parafenilendiaminas, las bases dobles, los para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las bases de oxidación heterocíclicas, y sus sales de adición.

Entre las para-fenilendiaminas que se pueden utilizar como base de oxidación en la composición tintórea conforme a la invención, se pueden citar particularmente los compuestos de fórmula (I) siguiente, y sus sales de adición:



- 20 en la que:

- R₁ representa un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C₁-C₄; un radical monohidroxialquilo de C₁-C₄; un radical polihidroxialquilo de C₂-C₄; un radical alkoxy (C₁-C₄)alquilo(C₁-C₄); un radical alquilo de C₁-C₄ sustituido por un grupo nitrogenado; un radical fenilo o un radical 4'-aminofenilo;

- 25 - R₂ representa un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C₁-C₄; un radical monohidroxialquilo de C₁-C₄; un radical polihidroxialquilo de C₂-C₄; un radical alcoxi (C₁-C₄)alquilo(C₁-C₄) o un radical alquilo de C₁-C₄ sustituido por un grupo nitrogenado;

- R₁ y R₂ pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 8 cadenas, eventualmente sustituido por uno o varios grupos, seleccionados entre los radicales alquilo de C₁-C₄, amino, hidroxialquilo de C₁-C₄ y trialquilamonio;

- 30 - R₃ representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, de bromo, de yodo o de flúor; un radical alquilo de C₁-C₄; un radical monohidroxialquilo de C₁-C₄; un radical hidroxialcoxi de C₁-C₄; un radical acetilaminoalcoxi de C₁-C₄; un radical mesilaminoalcoxi de C₁-C₄ o un radical carbamoilaminoalcoxi de C₁-C₄;

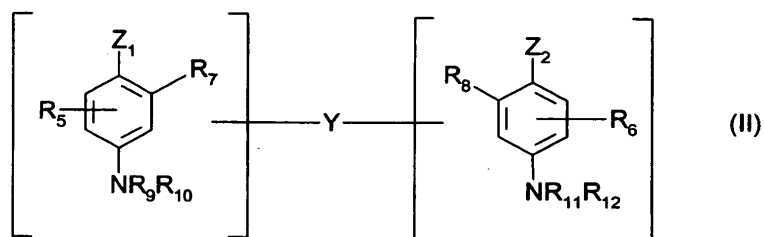
- R₄ representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno o un radical alquilo de C₁-C₄.

- 35 Entre las para-fenilendiaminas de fórmula (I) anterior, se pueden citar más particularmente la para-fenilendiamina; la para-toluilendiamina; 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 N,N-bis-(β-hidroxietil)-para-fenilendiamina; la 4-N,N-bis-(β-hidroxietil) amino-2-metil-anilina; la 4-N,N-bis-((β-hidroxietil)amino-2-cloro-anilina; la 2-β-(hidroxietil)para-fenilendiamina; 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; el 2-(β-hidroxietil)amino-5-aminotolueno; y sus sales de adición.
- 40

Entre las para-fenilendiaminas de fórmula (I) anterior, se prefieren muy particularmente la para-fenilendiamina; la para-toluilendiamina; la 2-isopropil-para-fenilendiamina; la 2-(β-hidroxi-etil)para-fenilendiamina; la 2-(β-hidroxi-etiloxil)-para-fenilendiamina; la 2,6-dimetil-para-fenilendiamina; la 2,6-dietil para-fenilendiamina; la 2,3-dimetil para-fenilendiamina; la N,N-bis-(β-hidroxi-etil)-para-fenilendiamina; la 2-cloro-para-fenilendiamina; la 2-(β-acetilamino-etiloxi)-para-fenilendiamina, y sus sales de adición.

Según la invención, se entiende por bases dobles, los compuestos que comprenden al menos dos núcleos aromáticos, en los que se llevan unos grupos amino y/o hidroxilo.

Entre las bases dobles utilizables como base de oxidación en la composición tintórea conforme a la invención, se pueden citar, en particular, los compuestos que responden a la fórmula (II) siguiente, y sus sales de adición:



en la que:

- Z_1 y Z_2 , idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o amino que puede ser sustituido por un radical alquilo de C_1-C_4 o por un brazo de unión Y;

- el brazo de unión Y representa una cadena alqueno que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificada que puede ser interrumpida o terminada con uno o varios grupos nitrogenados y/o por uno o varios heteroátomos, tales como unos átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, y eventualmente ser sustituida por uno o varios radicales hidroxilo o alcoxi de C_1-C_6 ;

- R_5 y R_6 representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical de C_1-C_4 ; un radical monohidroxialquilo de C_1-C_4 ; un radical polihidroxialquilo de C_2-C_4 ; un radical aminoalquilo de C_1-C_4 o un brazo de unión Y;

- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} y R_{12} , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un brazo de unión Y; un radical alquilo de C_1-C_4 o un radical monohidroxialquilo de C_1-C_4 ;

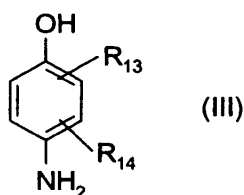
entendiéndose que los compuestos de fórmula (II) comprenden sólo un brazo de unión Y por molécula.

Entre las bases dobles de fórmula (II) anterior, derivadas de la para-fenilendiamina, se pueden citar, más particularmente, N,N'-bis-(β-hidroxi-etil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propanol; N,N'-bis-(β-hidroxi-etil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-etilendiamina; N,N'-bis-(4'-aminofenil)-tetrametilendiamina; N,N'-bis-(β-hidroxi-etil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-tetrametilendiamina; N,N'-bis-(4'-metil-aminofenil)-tetrametilendiamina; N,N'-bis-(etil)-N,N'-bis-(4'-amino,3'-metilfenil)-etilendiamina; 1,8-bis-(2',5'-diaminofenoxi)-3,6-dioxaoctano, y sus sales de adición.

Entre las bases dobles de fórmula (II) anterior derivadas del para-aminofenol, se pueden citar más particularmente el 4-amino-6-[(5'-amino-2'-hidroxi-3'-metilfenil)metil]-2-metilfenol; el bis-(5'-amino-2'-hidroxifenil)metano, y sus sales de adición.

Entre estas bases dobles de fórmula (II), son particularmente preferidos el N,N'-bis-(β-hidroxi-etil)N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol y el 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano, y sus sales de adición.

Entre los para-aminofenoles utilizables como bases de oxidación en la composición tintórea conforme a la invención, se pueden citar, en particular, los compuestos que responden a la fórmula (III) siguiente, y sus sales de adición:



en la que:

- R₁₃ representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical alquilo de C₁-C₄; un radical monohidroxialquilo de C₁-C₄; un radical alcoxi (C₁-C₄)-alquilo de (C₁-C₄); un radical aminoalquilo de C₁-C₄ o un radical hidroxialquil (C₁-C₄)-aminoalquilo de C₁-C₄;

5 - R₁₄ representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical alquilo de C₁-C₄; un radical monohidroxialquilo de C₁-C₄; un radical polihidroxialquilo de C₂-C₄; un radical aminoalquilo de C₁-C₄; un radical cianoalquilo de C₁-C₄ o un radical alcoxi (C₁-C₄)-alquilo de (C₁-C₄);

entendiéndose que al menos uno de los radicales R₁₃ o R₁₄ representa un átomo de hidrógeno.

10 Entre los para-aminofenoles de fórmula (III) anterior, se pueden citar más particularmente 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-hidroxietil-aminometil)fenol; el 4-amino-2-fluorofenol; el 4-amino-2-clorofenol, el 4-amino 2,6-diclorofenol, y sus sales de adición.

15 Entre los orto-aminofenoles utilizables como base de oxidación en la composición tintórea conforme a la invención, se pueden citar más particularmente 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 utilizables como base de oxidación en la composición tintórea conforme a la invención, se pueden citar más particularmente los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, los derivados pirazólicos, los derivados pirazolo-pirimidínicos, y sus sales de adición.

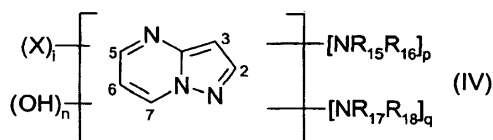
20 Entre los derivados piridínicos, se pueden citar los compuestos descritos por ejemplo en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, como 2,5-diaminopiridina; 2-(4-metoxifenil)amino-3-aminopiridina; 2,3-diamino-6-metoxi-piridina; 2-(β-metoxietil)-amino-3-amino-6-metoxi-piridina; 3,4-diamino-piridina, y sus sales de adición.

25 Otras bases de oxidación piridínicas útiles en la presente invención son las bases de oxidación 3-amino-pirazolo-[1,5-a]-piridinas o sus sales de adición descritas por ejemplo en la solicitud de patente FR 2801308. A título de ejemplo, se pueden citar pirazol-[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-acetilamino pirazol-[1,2-a]piridin-3-ilamina; 2-morfolin-4-il-pirazol[1,5-a]piridin-3-ilamina; ácido 3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-2-carboxílico; 2-metoxi-pirazol[1,5-a]piridin-3-ilamino; (3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-7-il)-metanol; 2-(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-5-il)-etanol; 2-(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-7-il)-etanol; (3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-2-il)-metanol; 3,6-diamino-pirazol[1,5-a]piridina; 3,4-diamino-pirazol[1,5-a]piridina; pirazol[1,5-a]piridin-3,7-diamina; 7-morfolin-4-il-pirazol[1,5-a]piridin-3-ilamina; pirazol[1,5-a]piridin-3,5-diamina; 5-morfolin-4-il-pirazol[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-5-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-7-il)-(2-hidroxietil)-amino]-etanol; 3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-5-ol; 3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-4-ol; 3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-6-ol; 3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-7-ol; así como su sales de adición.

35 Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar más particularmente los compuestos descritos por ejemplo en las patentes DE 2359399, JP 88-169571, JP 05-63124, EP 0770375 o solicitud de patente WO 96/15765 como 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina; 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina; 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina; 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina; 2,5,6-triaminopirimidina; sus sales de adición y sus formas tautoméricas, cuando existe un equilibrio tautomérico.

40 Entre los derivados pirazólicos, se pueden citar más particularmente los compuestos descritos en las patentes DE 38 43 892, DE 41 33 957 y 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-metilpirazol; 4,5-diamino-1-(β-hidroxietil)pirazol; 3,4-diaminopirazol; 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol; 4,5-diamino-1,3-dimetil-pirazol; 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol; 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol; 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol; 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol; 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol; 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol; 4,5-diamino-1-(β-hidroxietil)-3-metilpirazol; 4,5-1-terc-butil-3-metilpirazol; 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenil)pirazol; 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol; 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol; 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, 3,4,5-triaminopirazol, 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol, 3,5-diamino-4-(β-hidroxietil)amino-1-metilpirazol, y sus sales de adición.

50 Entre los derivados pirazolo-pirimidínicos, se pueden citar, más particularmente, las pirazol-[1,5-a]-pirimidinas de la fórmula (IV) siguiente, sus sales de adición con un ácido o con una base y sus formas tautoméricas, cuando existe un equilibrio tautomérico:



en la que:

5 - R₁₅, R₁₆, R₁₇ y R₁₈, idénticos o diferentes, designan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C₁-C₄; un radical arilo; un radical hidroxialquilo de C₁-C₄; un radical polihidroxialquilo de C₂-C₄; un radical alcoxi (C₁-C₄)-alquilo de C₁-C₄; un radical aminoalquilo de C₁-C₄; pudiendo la amina estar protegida por un radical acetilo, ureido o sulfonilo; un radical alquil (C₁-C₄)-amino-alquilo de C₁-C₄; un radical di-[(alquil (C₁-C₄)-amino-alquilo de C₁-C₄, pudiendo los radicales dialquilo formar un ciclo carbonado o un heterociclo de 6 ó 5 cadenas; un radical hidroxialquil (C₁-C₄)- o di-[hidroxialquil (C₁-C₄)]-amino-alquilo de C₁-C₄;

10 - los radicales X, idénticos o diferentes, designan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C₁-C₄; un radical arilo; un radical hidroxialquilo de C₁-C₄; un radical polihidroxialquilo de C₂-C₄; un radical aminoalquilo de C₁-C₄; un radical alquil (C₁-C₄)-amino-alquilo de C₁-C₄; un radical di-[(alquil (C₁-C₄)-amino-alquilo de C₁-C₄, pudiendo formar los dialquilos un ciclo carbonado o un heterociclo de 5 ó 6 cadenas; un radical hidroxialquil (C₁-C₄)-alquilo o di-[hidroxialquil (C₁-C₄)]-alquil]aminoalquilo de C₁-C₄; un radical amino; un radical (C₁-C₄)alquil- o di-[(C₁-C₄)alquil]-amino; un átomo de halógeno; un grupo ácido carboxílico; un grupo ácido sulfónico;

- i vale 0, 1, 2, ó 3;

15 - p vale 0 ó 1;

- q vale 0 ó 1;

- n vale 0 ó 1;

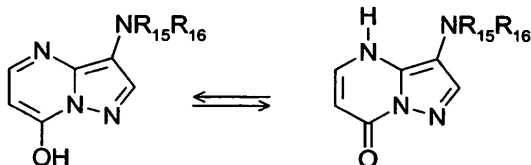
con la condición de que:

- la suma p + q sea diferente de 0

20 - cuando p + q es igual a 2, entonces n vale 0 y los grupos NR₁₅R₁₆ y NR₁₇R₁₈ ocupan las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) ó (3,7);

- cuando p + q es igual a 1, entonces n vale 1 y el grupo NR₁₅R₁₆ (o NR₁₇R₁₈) y el grupo OH ocupan las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) ó (3,7);

25 Cuando los pirazol-[1,5-a]-pirimidina de fórmula (IV) anterior son tales que comprenden un grupo hidroxilo en una de las posiciones 2, 5 ó 7 en α de un átomo de nitrógeno, existe un equilibrio tautomérico representado por ejemplo mediante el esquema siguiente:



30 Entre las pirazol-[1,5-a]-pirimidinas de fórmula (IV) anterior, se pueden citar, en particular, la pirazol-[1,5-a]pirimidin-3,7-diamina; la 2,5-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; la pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; la 2,7-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; el 3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ol; el 3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; el 2-(3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]etanol; el 2-(7-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol; el 2-[(3-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]etanol; el 2-[(7-amino-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]etanol; la 5,6-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; la 2,6-dimetil-pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; la 2,5 N 7, N 7-tetrametilpirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; sus sales de adición y sus formas tautoméricas, cuando existe un equilibrio tautomérico.

Las pirazol-[1,5-a]-pirimidinas de fórmula (IV) anterior pueden ser separadas mediante ciclización a partir de aminopirazol según las síntesis descritas en las referencias siguientes:

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY;

- R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995;

40 - N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987;

- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K.; Robins, J, Med. Chem., 25, 235, 1982;

- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977;

- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS.

Las pirazol-[1,5-a]-pirimidinas de fórmula (IV) anterior pueden asimismo ser preparadas mediante ciclización a partir de hidrazina según las síntesis descritas en las referencias siguientes:

- A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977;
- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11 (3), 423, 1974;
- 5 - K. Saito, S. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

Los polímeros asociativos espesantes utilizables según la invención son unos polímeros hidrosolubles o hidrodispersables capaces, en un medio acuoso, de asociarse reversiblemente entre sí o con otras moléculas.

Su estructura química comprende unas zonas hidrófilas y unas zonas hidrófobas, caracterizadas por al menos una cadena grasa de C₈-C₃₀ y preferiblemente de C₁₀-C₃₀.

- 10 Estos polímeros proceden bien de una polimerización radicalaria o de una policondensación a partir de al menos un monómero, de los cuales al menos uno posee una cadena grasa de C₈-C₃₀, preferiblemente de C₁₀-C₃₀, o bien del injerto sobre un polímero, preferiblemente polihidroxilado, de un compuesto que comprende al menos una cadena grasa de C₈-C₃₀, preferiblemente de C₁₀-C₃₀.

- 15 Se entiende por "polímero espesante" un polímero que presenta ventajosamente en disolución o en dispersión, con 5% de materia activa en agua, una viscosidad medida por medio del reómetro Rhéomat RM 180, a 25°C, al menos igual a 500 cP, con un porcentaje de cizallamiento de 100 S⁻¹.

Los polímeros asociativos espesantes según la invención pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos. Preferiblemente, los polímeros asociativos son aniónicos, catiónicos o no iónicos.

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

- 20 - (i) los que comprenden al menos una unidad hidrófila, y al menos una unidad éter de alilo de cadena grasa, más particularmente aquellos en los que la 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 estos, y cuya unidad éter de alilo de cadena grasa corresponde al monómero de fórmula (V) siguiente:



en la que:

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

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

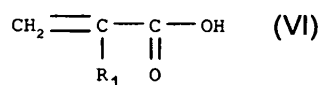
- 35 Unos polímeros asociativos aniónicos de este tipo se describen y preparan, según un procedimiento de polimerización en emulsión, en la patente EP-0 216 479.

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

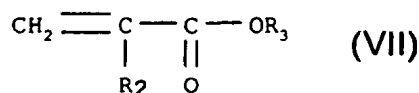
- 45 Entre estos últimos, se prefieren muy particularmente los terpolímeros reticulados de ácido metacrílico, de acrilato de etilo, de polietilenglicol (10 OE) éter de alcohol estearílico (Steareth 10), en particular los vendidos por la compañía ALLIED COLLOIDS con las denominaciones SALCARE SC 80® y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

- (ii) los que comprenden 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.

Preferiblemente, estos polímeros se seleccionan entre aquellos cuya unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico corresponde al monómero de fórmula (VI) siguiente:



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



en la que:

10 - R₂ designa H o CH₃ o C₂H₅, es decir unas unidades de acrilatos, metacrilatos o etacrilatos, y preferiblemente H (unidades de acrilatos) o CH₃ (unidades de metacrilatos);

- R₃ designa un radical alquilo de C₁₀-C₃₀, y preferiblemente de C₁₂-C₂₂.

15 Unos ésteres de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácidos carboxílicos insaturados conformes a la invención comprenden, 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.

Unos polímeros aniónicos de este tipo son, por ejemplo, descritos y preparados según las patentes US-3 915 921 y 4 509 949.

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

20 (i) esencialmente ácido acrílico;

(ii) un éster de fórmula (VII) descrita anteriormente y en la que R₂ designa H o CH₃, designando R₃ un radical alquilo que tiene de 12 a 22 átomos de carbono;

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

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

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

35 - (iii) los terpolímeros de anhídrido maleico / α-olefina de C₃₀-C₃₈ / maleato de alquilo, tal como el producto (copolímero anhídrido maleico / α-olefina de C₃₀-C₃₈ / maleato de isopropilo) vendido bajo el nombre de PERFORMA V 1608[®] por la compañía NEWPHASE TECHNOLOGIES.

- (iv) los terpolímeros acrílicos que comprenden:

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

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

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

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 ácido metacrílico / acrilato de metilo / dimetil-metaisopropenil-bencil-isocianato de alcohol behenilo etoxilado (40 OE) en dispersión acuosa al 25%.

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

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

A título de ejemplo de este tipo de compuesto, se pueden citar ACULYN 22® vendido por la compañía ROHM y HAAS, que es un terpolímero de ácido metacrílico / acrilato de etilo / metacrilato de estearilo oxialquilinado.

- 10 - (vi) los poliuretanos asociativos con carácter aniónico tales como el VISCOPHOBE DB 1000 de la compañía UNIONCARBIDE.

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

- (i) los poliuretanos asociativos catiónicos cuya familia se ha descrito por la solicitante en la solicitud de patente francesa FR 0 009 609. Se puede representar mediante la fórmula general (VIII) siguiente:



en la que:

- R y R', idénticos o diferentes, representan un grupo hidrófobo o un átomo de hidrógeno;

- X y X', idénticos o diferentes, representan un grupo que comprende una función amina portadora o no de un grupo hidrófobo, o también el grupo L";

- 20 - L, L' y L", idénticos o diferentes, representan un grupo derivado de un diisocianato;

- P y P', idénticos o diferentes, representan un grupo que comprende una función amina portadora o no de un grupo hidrófobo;

- Y representa un grupo hidrófilo;

- r es un número entero comprendido entre 1 y 100, preferiblemente entre 1 y 50, y en particular entre 1 y 25;

- 25 - n, m y p valen cada uno, independientemente entre sí, entre 0 y 1000;

la molécula que contiene una función amina protonada o cuaternizada y al menos un grupo hidrófobo.

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

- 30 Una familia preferida de poliuretanos asociativos catiónicos es la que corresponde a la fórmula (VIII) descrita antes, y en la que:

- R y R' representan ambos independientemente un grupo hidrófobo;

- X y X' representan cada uno un grupo L";

- n y p valen entre 1 y 1000; y

- L, L', L", P, P', Y y m tienen el significado indicado anteriormente.

- 35 Otra familia preferida de poliuretanos asociativos catiónicos es la que corresponde a la fórmula (VIII) anterior en la que:

- R y R' representan ambos, independientemente, un grupo hidrófobo;

- X y X' representan cada uno un grupo L";

- n y p valen 0; y

- 40 - 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 comprenden unidades derivadas de un monómero con función amina, incorporado en el polímero durante la policondensación. Las funciones amina protonadas de estos poliuretanos resultan de la hidrólisis de funciones isocianato, en exceso, en final de cadena, seguida de la

alquilación de las funciones amina primaria formadas por unos agentes de alquilación con grupo hidrófobo, es decir unos compuestos de tipo RQ o R'Q, en el que R y R' son tales como se definieron anteriormente y Q designa un grupo saliente tal como un halogenuro, un sulfato, etc.

5 También otra familia preferida de poliuretanos asociativos catiónicos es la que corresponde a la fórmula (VIII) anterior en la que:

- R y R' representan ambos, independientemente, un grupo hidrófobo;
- X y X' representan ambos, independientemente, un grupo que comprende una amina cuaternaria;
- n y p valen cero; y
- L, L', Y y m tienen el significado indicado antes.

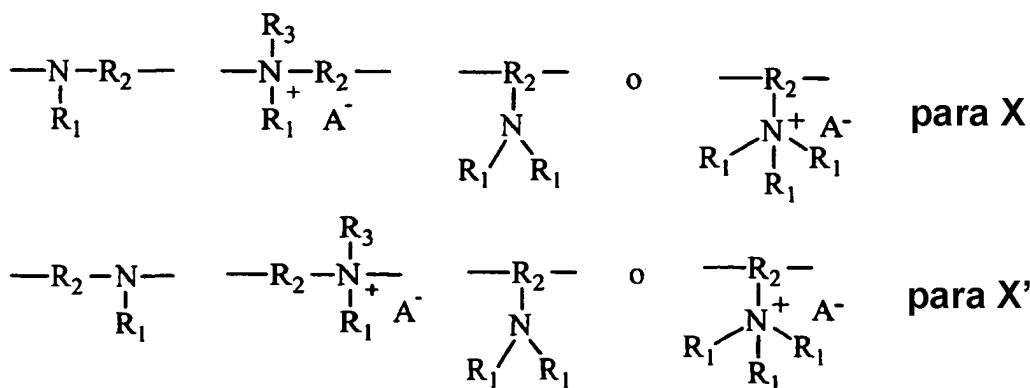
10 La masa molecular media en número de los poliuretanos asociativos catiónicos está comprendida preferentemente entre 400 y 500.000, en particular entre 1000 y 400.000 e idealmente entre 1000 y 300.000.

15 Por grupo hidrófobo, se entiende un radical o polímero de cadena hidrocarbonada, saturada o no, lineal o ramificada, que puede contener uno o varios heteroátomos tales como P, O, N, S, o un radical de cadena perfluorada o siliconada. Cuando designa un radical hidrocarbonado, el grupo hidrófobo comprende al menos 10 átomos de carbono, preferiblemente 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.

20 A título de ejemplo, el grupo hidrófobo puede proceder de un alcohol graso tal como el alcohol estearílico, el alcohol dodecílico o el alcohol decílico. Puede asimismo designar un polímero hidrocarbonado tal como, por ejemplo, el polibutadieno.

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



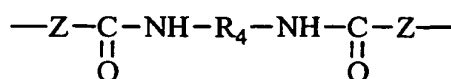
en las que:

25 - R₂ representa un radical alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, que comprende o no un ciclo saturado o insaturado, o un radical arileno, pudiendo uno o varios de los átomos de carbono ser sustituido por un heteroátomo seleccionado entre N, S, O, P;

- R₁ y R₃, idénticos o diferentes, designan un radical alquilo o alqueno de C₁-C₃₀, lineal o ramificado, un radical arilo, pudiendo uno al menos de los átomos de carbono ser sustituido por un heteroátomo seleccionado entre N, S, O, P;

30 -A⁻ es un contraión fisiológicamente aceptable.

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



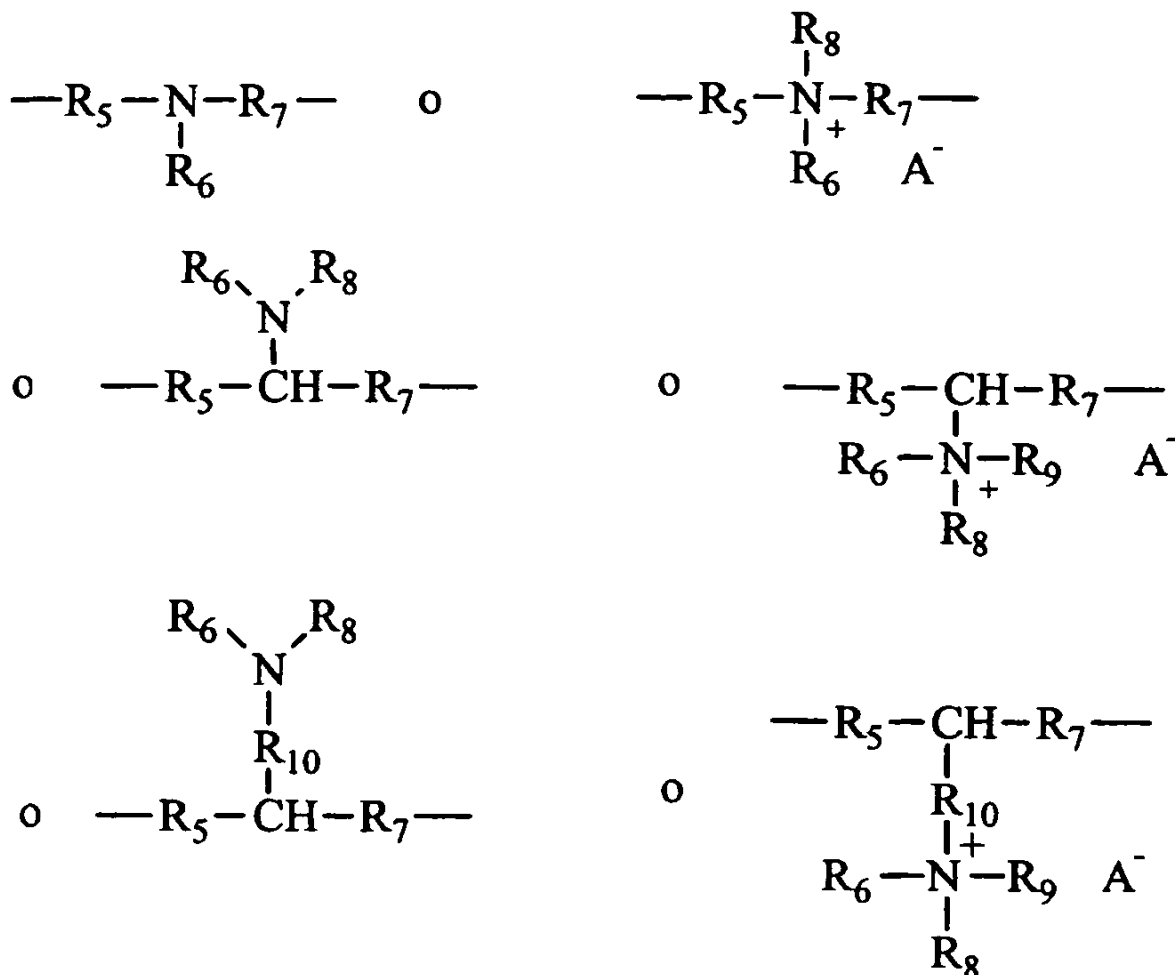
en la que:

- Z representa -O-, -S- o -NH-; y

- R₄ representa un radical alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, que comprende o no un ciclo saturado o insaturado, un radical arileno, pudiendo uno o varios de los átomos de carbono ser sustituidos por un heteroátomo seleccionado entre N, S, O y P.

5

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



en las que:

- 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;

10 - R₁₀ representa un grupo alquileo, lineal o ramificado, eventualmente insaturado y que puede contener uno o varios heteroátomos seleccionados entre N, O, S y P; y

- A⁻ es un contraión fisiológicamente aceptable.

En lo referente al significado de Y, se entiende por grupo hidrófilo, un grupo hidrosoluble polimérico o no.

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

Cuando se trata, conforme a un modo de realización preferido, de un polímero hidrófilo, se pueden citar a título de ejemplo, los poliéteres, los poliésteres sulfonados, las poliamidas sulfonadas, o una mezcla de estos polímeros. De forma preferida, el compuesto hidrófilo es un poliéter y en particular un poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).

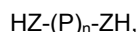
20 Los poliuretanos asociativos catiónicos de fórmula (VIII) según la invención están formados a partir de diisocianatos y de diferentes compuestos que poseen unas funciones con hidrógeno lábil. Las funciones con hidrógeno lábil pueden ser unas funciones alcohol, amina primaria o secundaria o tiol que dan, después de la reacción con las

funciones diisocianato, respectivamente unos poliuretanos, unas poliureas y unas politiureas. El término "poliuretanos" de la presente invención engloba estos tres tipos de polímeros, a saber los poliuretanos propiamente dichos, las poliureas y las politiureas, así como unos copolímeros de éstos.

5 Un primer tipo de compuesto que entra en la preparación del poliuretano de fórmula (VIII) es un compuesto que comprende 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 preferido, este compuesto comprende dos átomos de hidrógeno lábil portados por ejemplo por una función hidroxilo, amina primaria, amina secundaria o tiol. Se puede asimismo utilizar una mezcla de compuestos multifuncionales y difuncionales en la que el porcentaje de compuestos multifuncionales sea bajo.

10 Tal como se ha indicado antes, este compuesto puede comprender 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:



o



en las que Z, P, P', n y p son tales como se definieron antes.

A título de ejemplo de compuesto con función amina, se puede citar la N-metildietanolamina; la N-terc-butildietanolamina y la N-sulfoetildietanolamina.

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



en la que R₄ se definió anteriormente.

A título de ejemplo, se puede citar el metilendifenil-diisocianato; el metilenciclohexanodiisocianato; el isoforon-diisocianato; el toluenodiisocianato; el naftalenodiisocianato; el butanodiisocianato; el hexanodiisocianato.

25 Un tercer compuesto que entra en la preparación del poliuretano de fórmula (VIII) es un compuesto hidrófobo destinado a formar los grupos hidrófobos terminales del copolímero de fórmula (VIII).

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

30 A título de ejemplo, este compuesto puede ser un alcohol graso, tal como, en particular, el alcohol estearílico, el alcohol dodecílico o el alcohol decílico. Cuando este compuesto comprende una cadena polimérica, puede tratarse por ejemplo del polibutadieno hidrogenado -hidroxilo.

35 El grupo hidrófobo del poliuretano de fórmula (VIII) puede asimismo resultar de la reacción de cuaternización de la amina terciaria del compuesto que comprende al menos una unidad de amina terciaria. Así, el grupo hidrófobo está introducido mediante el agente cuaternizante. Este agente cuaternizante es un compuesto de tipo RQ o R'Q, en el que R y R' son tales como se definieron anteriormente, y Q designa un grupo saliente tal como un halogenuro, un sulfato, etc.

40 El poliuretano asociativo catiónico puede además comprender una secuencia hidrófila. Esta secuencia es proporcionada por un cuarto tipo de compuesto que entra en la preparación del polímero. Este compuesto puede ser multifuncional. Es preferiblemente difuncional. Se puede tener también una mezcla en la que el porcentaje de compuesto multifuncional sea bajo.

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

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

45 Cuando se trata de un polímero hidrófilo, se puede citar a título de ejemplo los poliéteres, los poliésteres sulfonados, las poliamidas sulfonadas o una mezcla de estos polímeros. Preferiblemente, el compuesto hidrófilo es un poliéter y en particular un poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).

El grupo hidrófilo anotado Y en la fórmula (VIII) es facultativo. En efecto, la unidades con función amina cuaternaria o protonada pueden ser suficientes para aportar la solubilidad o la hidrodispersabilidad necesaria para este tipo de polímero en una disolución acuosa.

Aunque la presencia de un grupo Y hidrófilo sea facultativa, se prefieren, sin embargo, unos poliuretanos asociativos catiónicos que comprenden 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,

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

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

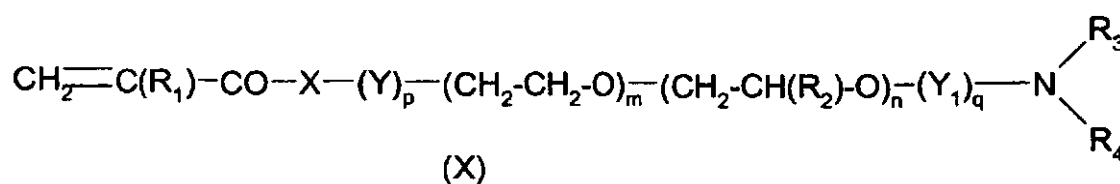
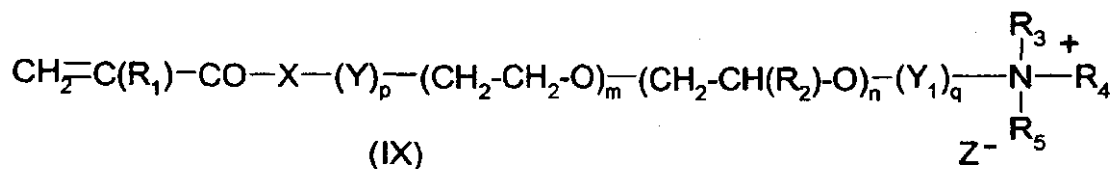
- 15 Se pueden indicar como ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas de cadenas grasas de C₈-C₃₀, los productos QUATRISOFT LM 200[®], QUATRISOFT LM-X 529-18-A QUATRISOFT LM-X 529-18B[®] (alquilo de C₁₂) y QUATRISOFT LM-X 529-8[®] (alquilo de C₁₈) comercializados por la compañía AMERCHOL,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

- 20 - (iii) los polivinil-lactamos catiónicos, cuya familia se ha descrito por la solicitante en la solicitud de patente francesa FR 0 101 106.

Dichos polímeros comprenden:

(a) al menos un monómero de tipo vinil-lactama o alquilvinil-lactama;

(b) al menos un monómero de estructuras (IX) o (X) siguientes:



25 en las que:

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



en la que:

- 35 - Y, Y₁ e Y₂ designan, independientemente uno del otro, un radical alquilenol lineal o ramificado de C₂-C₁₆;

- R₇ designa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₄ o un radical hidroxialquilo lineal o ramificado de C₁-C₄;
- R₈ designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₃₀;
- p, q y r designan, independientemente entre sí, o bien el valor cero o bien el valor 1;
- 5 - m y n designan, independientemente entre sí, un número entero que va de 0 a 100;
- x designa un número entero que va de 1 a 100;
- Z designa un anión de ácido orgánico o mineral;

con la condición de que:

- uno al menos de los sustituyentes R₃, R₄, R₅ o R₈ designe un radical alquilo lineal o ramificado de C₉-C₃₀;
- 10 - si m o n es diferente de cero, entonces q sea igual a 1;
- si m o n son iguales a cero, entonces p ó q sea igual a 0.

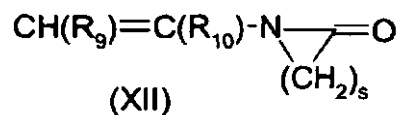
Los polímeros poli(vinillactama) catiónico según la invención pueden ser reticulados o no reticulados y pueden ser también unos polímeros de bloques.

- 15 Preferiblemente, el contraión Z⁻ de los monómeros de fórmula (I) se selecciona entre los iones halogenuros, los iones fosfatos, el ión metosulfato, el ión tosilato.

Preferiblemente, R₃, R₄ y R₅ designan, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de 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.

- 20 El monómero vinil-lactama o alquilvinil-lactama es preferiblemente un compuesto de estructura (XII):



en la que:

- s designa un número entero comprendido entre 3 y 6;
- R₉ designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₅;
- 25 - R₁₀ designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₅;

con la condición de que al menos uno de los radicales R₉ y R₁₀ designe un átomo de hidrógeno.

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

Los polímeros poli(vinil-lactama) catiónicos según la invención pueden asimismo contener uno o varios monómeros suplementarios, preferiblemente catiónicos o no iónicos.

- 30 Como compuestos más particularmente preferidos según la invención, se pueden citar los terpolímeros siguientes, que comprenden al menos:

(a) un monómero de fórmula (XII);

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

- 35 (c) un monómero de fórmula (X) en la que R₃ y R₄ designan, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₅.

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

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

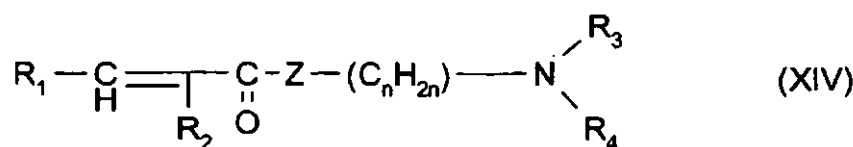
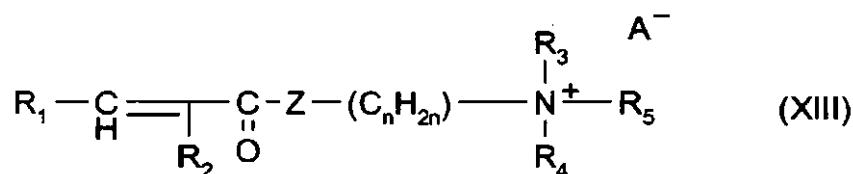
Como polímeros poli(vinil-lactama) catiónicos según la invención se utilizan, en particular, los terpolímeros de vinilpirrolidona / dimetilaminopropilmetacrilamida / tosilato de dodecildimetilmetacrilamidopropilamonio; los terpolímeros vinilpirrolidona / dimetilaminopropilmetacrilamida / tosilato de cocoildimetilmetacrilamido propilamonio; los terpolímeros de vinilpirrolidona / dimetilaminopropilmetacrilamida / tosilato o cloruro de laurildimetilmetacrilamidopropilamonio.

La masa molecular en peso de los polímeros poli(vinil-lactama) catiónicos según la presente invención está preferiblemente 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 anfóteros se seleccionan, preferiblemente, entre los que comprenden al menos una unidad catiónica no cíclica. Más particularmente aún, se prefieren los preparados a partir de, o que comprenden, 1 a 20 moles % de monómeros que comprenden una cadena grasa, y preferiblemente 1,5 a 15 moles % y más particularmente 1,5 a 6 moles %, con relación al número total de moles de monómeros.

Los polímeros asociativos anfóteros preferidos según la invención comprenden, o son preparados copolimerizando:

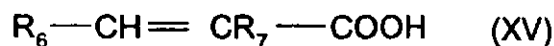
1) al menos un monómero de fórmula (XIII) o (XIV):



en las que:

- R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo;
- R_3 , R_4 y R_5 , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono;
- Z representa un grupo NH o un átomo de oxígeno;
- n es un número entero de 2 a 5;
- A^- es un anión procedente de un ácido orgánico o mineral, tal como un anión metosulfato o un halogenuro tal como cloruro o bromuro;

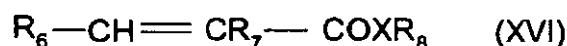
2) al menos un monómero de fórmula (XV)



en la que:

- R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo; y

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



en la que:

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

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

Los monómeros de fórmula (XIII) y (XIV) de la presente invención se seleccionan, preferiblemente, del grupo constituido por:

- el dimetilaminoetilmetacrilato, el dimetilaminoetilacrilato;
- 5 - el dietilaminoetilmetacrilato, el dietilaminoetilacrilato;
- el dimetilaminopropilmetacrilato, el dimetilaminopropilacrilato;
- la dimetilaminopropilmetacrilamida, la dimetilaminopropilacrilamida;

siendo estos monómeros eventualmente cuaternizados, por ejemplo mediante un halogenuro de alquilo de C_1-C_4 o un sulfato de dialquilo de C_1-C_4 .

- 10 Más particularmente, el monómero de fórmula (XIII) se selecciona entre el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio y el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio.

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

- 15 Los monómeros de fórmula (XIV) de la presente invención se seleccionan, preferiblemente, del grupo constituido por unos acrilatos o metacrilatos de alquilo de $C_{12}-C_{22}$ y más particularmente de $C_{16}-C_{18}$.

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

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

- 20 Los polímeros asociativos anfóteros según la invención comprenden preferiblemente de 1 a 10 % en moles del monómero que comprende una cadena grasa (monómero de fórmula (XIII), (XIV) o (XV)), y preferiblemente de 1,5 a 6 % en moles.

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

- 25 Los polímeros asociativos anfóteros según la invención pueden también contener otros monómeros tales como unos monómeros no iónicos, y en particular tales como los acrilatos o metacrilatos de alquilo de C_1-C_4 .

Unos polímeros asociativos anfóteros según la invención son descritos y preparados, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 98/44012.

- 30 Entre los polímeros asociativos anfóteros 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 se seleccionan preferiblemente entre:

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

se pueden citar, a título de ejemplo:

- 35 - las hidroxietilcelulosas modificadas por unos grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como unos grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, o sus mezclas, y en los que los grupos alquilo son preferiblemente de C_8-C_{22} , tal como el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS[®] (alquilo de C_{16}) vendido por la compañía AQUALON, o el producto BERMOCOLL EHM 100[®] vendido por la compañía BEROL NOBEL;
- las modificadas por grupos polialquileglicol éter de alquifenol, tal como el producto AMERCELL POLYMER HM-1500[®] (polietilenglicol (15) éter de nonil fenol) vendido por la compañía AMERCHOL.

- 40 - (2) los hidroxipropilguares modificados por grupos que comprenden al menos una cadena grasa tal como el producto ESAFLOR HM 22[®] (cadena de alquilo de C_{22}) vendido por la compañía LAMBERTI, los productos RE210-18[®] (cadena de alquilo de C_{14}) y RE205-1[®] (cadena de alquilo de C_{20}) vendidos por la compañía RHONE POULENC.

- (3) los copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena grasa, de los cuales se pueden citar, a título de ejemplo:

- 45 - los productos ANTARON V216[®] o GANEX V216[®] (copolímero vinilpirrolidona/hexadeceno) vendido por la compañía I.S.P.

- los productos ANTARON V220[®] o GANEX V220[®] (copolímero vinilpirrolidona/eicoseno) vendido por la compañía I.S.P.

5 - (4) los copolímeros de metacrilatos o acrilatos de alquilos de C₁-C₆ y de monómeros anfífilos que comprenden al menos una cadena grasa, tal como, por ejemplo, el copolímero acrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietilenado vendido por la compañía GOLDSCHMIDT bajo la denominación de ANTIL 208[®].

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

10 - (6) los poliuretanos poliéteres que constan en su cadena, simultáneamente, de unas secuencias hidrófilas de naturaleza generalmente polioxietilenada y unas secuencias hidrófobas que pueden ser enlaces alifáticos solos y/o enlaces cicloalifáticos y/o aromáticos.

- (7) los polímeros de estructura aminoplasto-éter que posee al menos una cadena grasa, tales como los compuestos PURE THIX[®] propuestos por la compañía SUD-CHEMIE.

15 Preferiblemente, los poliéteres poliuretanos constan de al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas, que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, pudiendo las cadenas hidrocarbonadas ser cadenas colgantes o cadenas en el extremo de secuencia hidrófila. En particular, es posible que se prevean una o varias cadenas colgantes. Además, el polímero puede constar de una cadena hidrocarbonada en un extremo o en los dos extremos de una secuencia hidrófila.

20 Los poliéteres poliuretanos pueden ser multise secuenciados, en particular en forma de tribloque. Las secuencias hidrófobas pueden estar en cada extremo de la cadena (por ejemplo: copolímero tribloque de secuencia central hidrófila) o repartidas al mismo tiempo en las extremidades y en la cadena (copolímero multise secuenciado, por ejemplo). Estos mismos polímeros pueden estar igualmente en injertos o en estrella.

Los poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa pueden ser copolímeros tribloques cuya secuencia hidrófila es una cadena polioxietilenada que tiene 50 a 1000 grupos oxietilenados. Los poliéteres poliuretanos no iónicos constan de un enlace de uretano entre las secuencias hidrófilas, de ahí el origen del nombre.

25 Por extensión, aparecen también entre los poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa, aquellos cuyas secuencias hidrófilas están enlazadas a las secuencias lipófilas por otros enlaces químicos.

A título de ejemplo de poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa utilizables en la invención, se pueden utilizar, también, el Rhéolate 205[®] de función urea vendido por la compañía RHEOX o también los Rhéolates[®] 208, 204 ó 212, así como el Acrysol RM 184[®].

30 Se puede citar también el producto ELFACOS T210[®] de cadena alquilo de C₁₂₋₁₄ y el producto ELFACOS T212[®] de cadena alquilo de C₁₈ de AKZO.

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

35 Se pueden utilizar también disoluciones o dispersiones de estos polímeros, en particular en agua o en medio hidroalcohólico. A título de ejemplo de tales polímeros, se pueden citar Rhéolate[®] 255, Rhéolate[®] 278 y Rhéolate[®] 244 vendidos por la compañía RHEOX. También se puede utilizar el producto DW 1206F y el DW 1206J propuestos por la compañía ROHM & HAAS.

Los poliéteres poliuretanos que se pueden utilizar 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).

40 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 comprende de 150 a 180 moles de óxido de etileno, (ii) un alcohol estearílico o un alcohol decílico, y (iii) al menos un diisocianato.

45 Tales poliéter poliuretanos son vendidos en particular por la compañía ROHM & HAAS bajo las denominaciones de Aculyln 46[®] y Aculyln 44[®] [el ACULYN 46[®] es un policondensado de polietilenglicol de 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol esteárico y de bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (SMDI), de 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y agua (81%); el ACULYN 44[®] es un policondensado de polietilenglicol de 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de bis(4-ciclohexilisocianato) de metileno (SMDI), de 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y agua (26%)].

50 En una composición preferida según la presente invención, los polímeros asociativos espesantes se seleccionan entre los polímeros asociativos no iónicos o catiónicos, y más particularmente aún entre los poliuretanos poliéteres con secuencias hidrófilas e hidrófobas, los polímeros con estructura de éter de aminoplasto, que comprende al

menos una cadena grasa, los poliuretanos asociativos catiónicos, los derivados de celulosa cuaternizada que comprenden al menos una cadena grasa, y las polivinil-lactamas catiónicas.

En una composición aún más particularmente preferida según la invención, el polímero asociativo espesante se selecciona entre las alquil (C_8-C_{30})-hidroxietilcelulosa cuaternizadas y en particular la laurilhidroxietilcelulosa cuaternizada.

La composición según la invención puede contener además del 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, uno o varios acopladores adicionales seleccionados entre los acopladores convencionalmente utilizados para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas. Entre estos acopladores, se pueden citar en particular las metafenilendiaminas, los meta-aminofenoles diferentes del 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, los metadifenoles, los acopladores naftalénicos, los acopladores heterocíclicos, así como sus sales de adición.

A título de ejemplo, se pueden citar el 2-metil-5-amino-fenol; el 5-N-(β -hidroxietil)amino-2-metil-fenol; 3-amino-fenol; el 1,3-dihidroxi-benceno; el 1,3-dihidroxi-2-metil-benceno; el 4-cloro-1,3-dihidroxi-benceno; el 2,4-diamino-1-(β -hidroxietiloxi)-benceno; el 2-amino-4-(β -hidroxietilamino)-1-metoxi-benceno; el 1,3-diamino-benceno, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)-propano; la 3-ureido-anilina; el 3-ureido-1-dimetilamino-benceno; el sesamol; el 1- β -hidroxietilamino-3,4-metilenoxi-benceno; el α -naftol, el 2-metil-1-naftol; 6-hidroxi-indol; el 4-hidroxi-indol; el 4-hidroxi-N-metilindol; la 2-amino-3-hidroxipiridina; la 6-hidroxibenzomorfolina; la 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina; el 1-N-(β -hidroxietil)amino-3,4-metilendioxibenceno; el 2,6-bis-(β -hidroxietilamino)tolueno, y sus sales de adición.

La o las bases de oxidación presentes en la composición de la invención están en general presentes cada una en una cantidad comprendida entre 0,001 y 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea, preferiblemente entre 0,005 y 6%.

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

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

De manera general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los acopladores utilizables en el ámbito de la invención se seleccionan en particular 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 bencenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos, y las sales de adición con una base tal como la sosa, la potasa, el amoniaco, las aminas o las alcanolaminas.

La composición tintórea conforme a la invención puede además comprender uno o varios colorantes directos que pueden ser seleccionados entre los colorantes nitrados de la serie bencénica, los colorantes directos azoicos, los colorantes directos metínicos. Estos colorantes directos pueden ser de tipo no iónico, aniónico o catiónico.

El medio apropiado para el tinte, denominado asimismo soporte de teñido, está generalmente constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico para solubilizar los compuestos que no serían suficientemente solubles en agua. Como disolvente orgánico, se puede citar, por ejemplo, los alcoholes inferiores de C_1-C_4 , tales como el etanol y el isopropanol; los polioles y éteres de polioles como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el monometiléter de propilenglicol, el monoetiléter y el monometiléter de dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos, como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, y sus mezclas.

Los disolventes pueden estar presentes en unas proporciones comprendidas entre 1 y 40% en peso aproximadamente con relación al peso total de la composición tintórea, y preferiblemente entre 5 y 30% en peso aproximadamente.

La composición tintórea conforme a la invención puede igualmente contener diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el teñido de los cabellos, tales como unos agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos agentes espesantes minerales u orgánicos, diferentes de los polímeros asociativos espesantes aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, unos agentes antioxidantes, unos agentes de penetración, unos agentes secuestrantes, unos perfumes, unos tampones, unos agentes dispersantes, unos agentes de acondicionamiento tal como, por ejemplo, unas siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, unos agentes filmógenos, unas ceramidas, unos agentes conservantes, unos agentes opacificantes.

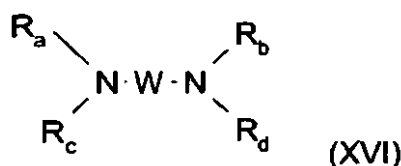
Los adyuvantes anteriores pueden estar presentes en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre 0,001 y 20% en peso con relación al peso de la composición.

Por supuesto, el experto en la técnica velará por seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios, de tal manera que las propiedades ventajosas relacionadas intrínsecamente a la composición de teñido por oxidación conforme a la invención no sean, o no sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.

5 El pH de la composición tintórea conforme a la invención está generalmente comprendido entre 3 y 12 aproximadamente, y preferiblemente entre 5 y 11 aproximadamente. Este se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en el teñido de las fibras queratínicas, o también con la ayuda de sistemas tampones clásicos.

10 Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a título de ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos tal como el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico, el ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos, como el ácido acético, ácido tártrico, ácido cítrico, ácido láctico, los ácidos sulfónicos.

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, los hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de fórmula (XVI) siguiente:



15 en la que W es un resto de propileno eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C₁-C₄; R_a, R_b, R_c y R_d, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ o hidroxialquilo de C₁-C₄.

20 La composición tintórea según la invención puede presentarse en diversas formas, tales como en forma de líquidos, de cremas, de geles o en cualquier otra forma apropiada para realizar un teñido de las fibras queratínicas, y en particular de los cabellos humanos.

25 El procedimiento de la presente invención es un procedimiento en el que la composición conforme a la invención tal como se definió anteriormente se aplica sobre las fibras queratínicas, y el color se revela con la ayuda de un agente oxidante. El color puede ser revelado con pH ácido, neutro o alcalino, y se puede añadir el oxidante a la composición de la invención justo en el momento del uso o se puede utilizar a partir de una composición oxidante que lo comprende, aplicada simultánea o secuencialmente a la composición de la invención.

30 Según un modo de realización particular, la composición según la presente invención está mezclada, preferentemente en el momento del uso, con una composición que contiene, en un medio apropiado para el teñido, al menos un agente oxidante, estando este agente oxidante presente en una cantidad suficiente para desarrollar una coloración. La mezcla obtenida se aplica después sobre las fibras queratínicas. Después de un tiempo de reposo de 3 a 50 minutos aproximadamente, preferiblemente 5 a 30 minutos aproximadamente, las fibras queratínicas se aclaran, se lavan con champú, se aclaran nuevamente y después se secan.

35 Los agentes oxidantes clásicamente utilizados para el teñido por 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 peroxidadas, las oxido-reductasas de 2 electrones, tales como las uricasas, y las oxigenasas de 4 electrones, como las lacasas. Se prefiere particularmente el peróxido de hidrógeno.

La composición oxidante puede igualmente contener diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el teñido de los cabellos, y tales como se definieron anteriormente.

40 El pH de la composición oxidante que contiene el agente oxidante es tal que después de la mezcla con la composición tintórea, el pH de la composición resultante aplicada sobre las fibras queratínicas varía preferiblemente entre 3 y 12 aproximadamente, y aún más preferiblemente entre 5 y 11. Este se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en el teñido de las fibras queratínicas, y tales como se definieron anteriormente.

45 La composición lista para el uso que se aplica finalmente en las fibras queratínicas puede presentarse en diversas formas, tales como en formas líquidas, de cremas, de geles o en cualquier otra forma apropiada para realizar un teñido de las fibras queratínicas, y en particular de los cabellos humanos.

La invención tiene asimismo por objeto un dispositivo de varios compartimientos o "kit" de teñido en el que un primer compartimiento contiene la composición tintórea según la invención y un segundo compartimiento contiene una

composición oxidante. Este dispositivo puede ser equipado de un medio que permite proporcionar sobre los cabellos la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la patente FR-2 586 913 a nombre de la solicitante.

5 A partir de este dispositivo, es posible teñir las fibras queratínicas a partir de un procedimiento que comprende la mezcla de una composición tintórea conforme a la invención con un agente oxidante, tal como se definió 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 presentar, no obstante, un carácter limitativo.

Ejemplos

Se preparan las composiciones tintóreas siguientes:

Ejemplo	1	2	3	4
2-cloro-6-metil-3-aminofenol	1,26 g	1,26 g	1,26 g	1,26 g
Para-aminofenol	0,872 g			
3-metil-4-aminofenol				0,984 g
Para-fenilendiamina			0,864 g	
Para-toluendiamina		0,976 g		
Aculyn 44 [®] o Aculyn 46 [®] comercializado por Rohm & Haas	4 g M.A.			
Pemulen TR1 [®] comercializado por Goodrich		3,8 g M .A.		
Quadrisoft LM 200 [®] comercializado por Amerchol			3,8 g M.A.	3,8 g M.A.
Soporte de teñido	(*)	(*)	(*)	(*)
Agua desmineralizada g.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

10 (*): soporte de teñido común

Mezcla de alcoholes lineales de C ₁₈ a C ₂₄ (C ₁₈ /C ₂₀ /C ₂₂ /C ₂₄ : 7/58/30/6- cantidad de alcohol > 95%)	3,0 g
Mezcla de alcoholes lineales de C ₁₈ a C ₂₄ (C ₁₈ /C ₂₀ /C ₂₂ /C ₂₄ : 7/58/30/6- cantidad de alcohol > 95%) oxietilenados (30 OE)	1,0 g
Alcohol estearílico oxietilenado (2 OE)	4,5 g
Alcohol estearílico oxietilenado (21 OE)	1,75 g
Polímero catiónico W	4,0 g M.A.
Ácido oleico	2,6 g
Ácido poliacrílico reticulado /Carbopol 980 de Goodrich)	0,6 g
Monoisopropanolamida de ácidos de coprah	3,0 g
Hexilenglicol	6,0 g
Metabisulfito de sodio	0,71 g
EDTA	0,2 g
Terbutilhidroquinona	0,3 g
Monoetanol aminado	1,0 g

ES 2 383 803 T3

Amoniaco al 20% de NH ₃	11,0 g
Perfume	q.s.

La composición oxidante siguiente se prepara:

Alcohol graso	2,3 g
Alcohol graso oxietileno	0,6 g
Amida grasa	0,9 g
Glicerina	0,5 g
Peróxido de hidrógeno	7,5 g
Perfume	q.s.
Agente de pH, pH = 3	q.s.
Agua desmineralizada q°.s.p.	100 g

La composición tintórea se mezcla extemporáneamente con una vez y medio su peso de composición oxidante.

- 5 La mezcla así realizada se aplica sobre unas mechas de cabellos grises al 90% de blancos naturales, a razón de 30 g para 3 g de cabellos, durante 30 minutos. Los cabellos se aclaran después, se lavan con un champú estándar y se secan.

La coloración capilar se evalúa de manera visual. Los matices obtenidos aparecen la tabla siguiente.

Ejemplo	1	2	3	4
Altura del tono	Rubio	Rubio oscuro	Rubio oscuro	Rubio
Reflejo	Rojo cobre	violáceo	Púrpura	Rojo

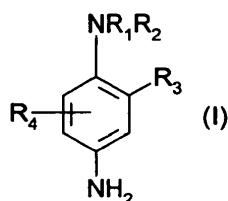
REIVINDICACIONES

1. Composición para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas que comprende, en un medio de teñido apropiado:

- al menos un acoplador seleccionado entre el 2-cloro-6-metil-3-aminofenol y sus sales de adición;
- al menos una base de oxidación; y
- al menos un polímero asociativo espesante que comprende al menos una cadena grasa de C₈-C₃₀.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que la o las bases de oxidación se seleccionan entre las para-fenilendiaminas, las bases dobles, los para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las bases de oxidación heterocíclicas, así como sus sales de adición.

3. Composición según la reivindicación 2, en la que las para-fenilendiaminas se seleccionan entre los compuestos de fórmula (I) siguiente y sus sales de adición:

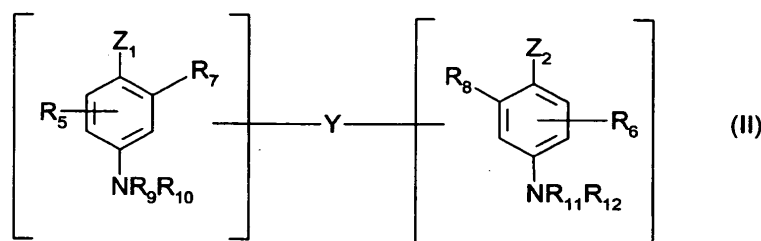


en la que:

- R₁ representa un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C₁-C₄; un radical monohidroalquilo de C₁-C₄; un radical polihidroalquilo de C₂-C₄; un radical alcoxi (C₁-C₄)-alquilo de (C₁-C₄); un radical alquilo de C₁-C₄ sustituido con un grupo nitrogenado; un radical fenilo o un radical 4'-aminofenilo;
- R₂ representa un átomo de hidrógeno; un radical alquilo de C₁-C₄; un radical monohidroalquilo de C₁-C₄; un radical polihidroalquilo de C₂-C₄; un radical alcoxi (C₁-C₄)-alquilo de (C₁-C₄) o un radical alquilo de C₁-C₄ sustituido por un grupo nitrogenado;
- R₁ y R₂ pueden formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 8 cadenas, eventualmente sustituido por uno o varios grupos, seleccionados entre los radicales alquilo de C₁-C₄, amino, hidroalquilo de C₁-C₄ y trialkilammonio;
- R₃ representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, de bromo, de yodo o de flúor; un radical alquilo de C₁-C₄; un radical monohidroalquilo de C₁-C₄; un radical hidroalcoxi de C₁-C₄; un radical acetilaminoalcoxi de C₁-C₄; un radical mesilaminoalcoxi de C₁-C₄ o un radical carbamoilaminoalcoxi de C₁-C₄;
- R₄ representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno o un radical alquilo de C₁-C₄.

4. Composición según la reivindicación 3, en la que las para-fenilendiaminas de fórmula (I) se seleccionan entre la para-fenilendiamina; la para-toluidendiamina; 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 N,N-bis-(β-hidroxi-etil)-para-fenilendiamina; la 4-N,N-bis-(β-hidroxi-etil) amino-2-metil-anilina; la 4-N,N-bis-(β-hidroxi-etil)amino-2-cloro-anilina; la 2-β-(hidroxi-etil)para-fenilendiamina; la 2-fluoro-para-fenilendiamina; la 2-isopropil-para-fenilendiamina; la N-(β-hidroxi-propil)-para-fenilendiamina; la 2-hidroxi-metil-para-fenilendiamina; la N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina; la N,N-(etil, β-hidroxi-etil)-para-fenilendiamina; la N-(β,γ-dihidroxi-propil)-para-fenilendiamina; la N-(4'-aminofenil)-para-fenilendiamina; la N-fenil-para-fenilendiamina; la 2-β-(hidroxi-etiloxi)-para-fenilendiamina; la 2-β-(acetilamino-etiloxi)-para-fenilendiamina; la N-(β-metoxi-etil)amina-para-fenilendiamina; y sus sales de adición.

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que las bases dobles se seleccionan entre los compuestos que responden a la fórmula (II) siguiente, y sus sales de adición:



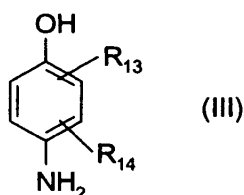
en la que:

- Z_1 y Z_2 , idénticos o diferentes, representan un radical hidroxilo o amino que puede ser sustituido por un radical alquilo de C_1-C_4 o por un brazo de unión Y;
- 5 - el brazo de unión Y representa una cadena alquileo que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, lineal o ramificado que puede estar interrumpida o terminada por uno o varios grupos nitrogenados y/o por uno o varios heteroátomos, tales como unos átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, y eventualmente ser sustituida por uno o varios radicales hidroxilo o alcoxi de C_1-C_6 ;
- 10 - R_5 y R_6 representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical alquilo de C_1-C_4 ; un radical monohidroxialquilo de C_1-C_4 ; un radical polihidroxialquilo de C_2-C_4 ; un radical aminoalquilo de C_1-C_4 o un brazo de unión Y;
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} y R_{12} , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un brazo de unión Y; un radical alquilo de C_1-C_4 o un radical monohidroxialquilo de C_1-C_4 ;

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

- 15 6. Composición según la reivindicación 5, en la que las bases dobles de fórmula (II) se seleccionan entre N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propanol; N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-etilendiamina; N,N'-bis-(4-aminofenil)-tetrametilendiamina; N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)-tetrametilendiamina; N,N'-bis-(4-metil-aminofenil)-tetrametilendiamina; N,N'-bis-(etil)-N,N'-bis-(4'-amino,3'-metilfenil)-etilendiamina; 1,8-bis-(2,5'-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano; 4-amino-6-[(5'-amino-2'-hidroxi-3'-metilfenil)metil]-2-metilfenol; bis-(5-amino-2-hidroxifenil)metano, y sus sales de adición.
- 20

7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en la que los para-aminofenoles se seleccionan entre los compuestos que responden a la fórmula (III) siguiente, y sus sales de adición:



en la que:

- 25 - R_{13} representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical alquilo de C_1-C_4 ; un radical monohidroxialquilo de C_1-C_4 ; un radical alcoxi (C_1-C_4)-alquilo de (C_1-C_4); un radical aminoalquilo de C_1-C_4 o un radical hidroxialquil (C_1-C_4)-aminoalquilo de C_1-C_4 ;
- R_{14} representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical alquilo de C_1-C_4 ; un radical monohidroxialquilo de C_1-C_4 ; un radical polihidroxialquilo de C_2-C_4 ; un radical aminoalquilo de C_1-C_4 ; un radical cianoalquilo de C_1-C_4 o un radical alcoxi (C_1-C_4)-alquilo de (C_1-C_4);
- 30

entendiéndose que al menos uno de los radicales R_{13} o R_{14} representa un átomo de hidrógeno.

8. Composición según la reivindicación 7, en la que los para-aminofenoles se seleccionan entre 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 4-amino-2-clorofenol; el 4-amino-2,6-diclorofenol, y sus sales de adición.
- 35

9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en la que los orto-aminofenoles se seleccionan entre el 2-aminofenol; el 2-amino-5-metilfenol; el 2-amino-6-metilfenol; el 5-acetamido-2-aminofenol, y sus sales de adición.

10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en la que las bases heterocíclicas se seleccionan entre los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos, los derivados pirazólicos, los derivados pirazolo-pirimidínicos, y sus sales de adición.
- 5 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los polímeros asociativos comprenden unas zonas hidrófilas y unas zonas hidrófobas, caracterizadas por al menos una cadena grasa de C₈-C₃₀.
- 10 12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los polímeros asociativos proceden bien de una polimerización radicalaria o de una policondensación a partir de al menos un monómero, de los cuales al menos uno posee una cadena grasa de C₈-C₃₀, o bien del injerto sobre un polímero, de un compuesto que comprende al menos una cadena grasa de C₈-C₃₀.
13. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los polímeros asociativos son aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos.
14. Composición según la reivindicación 13, en la que al menos uno de los polímeros asociativo es aniónico.
- 15 15. Composición según la reivindicación 14, en la que los polímeros asociativos aniónicos comprenden al menos una unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico y al menos una unidad hidrófoba de tipo éster de alquilo de (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado.
16. Composición según la reivindicación 15, en la que los polímeros asociativos aniónicos están constituidos de ácido acrílico, de éster de alquilo de (C₁₂-C₂₂) de ácido acrílico o metacrílico y de agente reticulante.
- 20 17. Composición según la reivindicación 16, en la que los polímeros asociativos aniónicos están constituidos de 95 a 60% en peso de ácido acrílico, de 4 a 40% en peso de acrilato de alquilo de C₁₀-C₃₀ y de 0 a 6% en peso de monómero insaturado polietilénico copolimerizable.
18. Composición según la reivindicación 16, en la que los polímeros asociativos aniónicos están constituidos de 98 a 96% en peso de ácido acrílico, de 1 a 4% en peso de acrilato de alquilo de C₁₀-C₃₀ y de 0,1 a 0,6% en peso de monómero polimerizable reticulante.
- 25 19. Composición según la reivindicación 14, en la que los polímeros asociativos aniónicos son unos poliuretanos.
20. Composición según la reivindicación 13, en la que al menos uno de los polímeros asociativos es catiónico.
21. Composición según la reivindicación 20, en la que los polímeros asociativos catiónicos son unos derivados de celulosa cuaternizada.
- 30 22. Composición según la reivindicación 21, en la que los derivados de celulosa cuaternizada con unas hidroxietilcelulosas cuternizadas modificadas por unos grupos que comprenden al menos una cadena grasa.
23. Composición según la reivindicación 22, en la que la cadena grasa de las hidroxietilcelulosas es un radical alquilo que comprende de 8 a 30 átomos de carbono.
24. Composición según la reivindicación 20, en la que los polímeros asociativos catiónicos son unos poliuretanos.
- 35 25. Composición según la reivindicación 13, en la que al menos uno de los polímeros asociativos es no iónico y se selecciona entre los poliéteres poliuretanos.
26. Composición según la reivindicación 25, en la que los poliéteres poliuretanos son unos policondensados de polietilenglicol a 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de al menos un diisocianato.
- 40 27. Composición según la reivindicación 26, en la que los poliéteres poliuretanos son unos policondensados de polietilenglicol a 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de bi(4-ciclohexil-isocianato) de metileno (SMDI), al 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y de agua (81%).
28. Composición según la reivindicación 25, en la que los poliéteres poliuretanos son unos policondensados de polietilenglicol a 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de al menos un diisocianato.
- 45 29. Composición según la reivindicación 28, en la que los poliéteres poliuretanos son unos policondensados de polietilenglicol a 150 ó 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de bis-(4-ciclohexilisocianato) de metileno (SMDI), al 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y de agua (26%).
30. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos un acoplador adicional seleccionado entre las meta-fenilediaminas, los meta-aminofenoles diferentes del 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, los meta-difenoles, los acopladores naftalénicos, los acopladores heterocíclicos, así como sus sales de adición.

31. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de cada una de las bases de oxidación está comprendida entre 0,001 y 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea.
- 5 32. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de cada una de los polímeros asociativos está comprendida entre 0,01 y 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea.
33. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de cada uno de los acopladores está comprendida entre 0,001 y 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición tintórea
- 10 34. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un agente oxidante.
35. Composición según la reivindicación 34, en la que el agente oxidante se selecciona entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales, los perácidos y las enzimas oxidasas.
- 15 36. Procedimiento de teñido por oxidación de las fibras queratínicas, en el que una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 33, se aplica sobre las fibras queratínicas, y el color se revela con la ayuda de un agente oxidante.
37. Procedimiento según la reivindicación 36, en el que el agente oxidante se selecciona entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales, los perácidos y las enzimas oxidasas.
- 20 38. Procedimiento según la reivindicación 36 ó 37, en el que el agente oxidante está mezclado en el momento del uso a la composición, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 33.
39. Procedimiento según la reivindicación 36 ó 37, en el que una composición que comprende el agente oxidante se aplica sobre las fibras queratínicas simultánea o secuencialmente a la composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 33.
- 25 40. Dispositivo de varios compartimientos, en el que un primer compartimiento contiene una composición tintórea tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 33, y un segundo compartimiento contiene una composición que comprende un agente oxidante.
41. Utilización de la composición tintórea tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 35, para el teñido por oxidación de las fibras queratínicas.