

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 587**

51 Int. Cl.:
A61K 8/04 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
A61K 8/86 (2006.01)
A61K 8/39 (2006.01)
A61K 8/36 (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01)
A61K 8/23 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)
A61Q 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05762744 .0**
96 Fecha de presentación: **16.06.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1778363**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2007**

54 Título: **Formulaciones estables de gel con un mayor contenido de electrolito**

30 Prioridad:
12.08.2004 DE 102004039181

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.11.2012

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:
GOUTSIS, KONSTANTIN;
MEINIGKE, BERND y
HÖFFKES, HORST

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 390 587 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

Formulaciones estables de gel con un mayor contenido de electrolito

- 5 Son objeto de la invención las composiciones en forma de gel, que contienen una mayor cantidad de electrolito y su utilización como soportes de colorantes oxidantes.

10 Para teñir las fibras de queratina, en especial del pelo, de las pieles y de los cueros, los llamados colorantes oxidantes desempeñan un papel preferido por su coloración intensa y buena solidez. Estos colorantes del cabello contienen productos previos de colorantes oxidantes sobre un vehículo (soporte) cosmético. Como productos previos de colorantes oxidantes se utilizan las sustancias de revelado y sustancias de copulación. Por acción de oxidantes o del oxígeno del aire, los componentes de revelado dan lugar a los colorantes propiamente dichos por reacción entre sí o por copulación con uno o varios componentes de copulación.

15 Una determinada sustancia de revelado puede combinarse con distintos componentes de copulación para dar lugar a matices de color muy distintos. Sin embargo, normalmente no se consigue generar múltiples matices de colores naturales con una sola sustancia de revelado. Por lo tanto, en la práctica suele ser necesaria la combinación de diversos componentes de revelado con diversos componentes de copulación para generar una coloración única, de aspecto natural.

20 Los buenos productos previos de colorantes oxidantes tienen que cumplir ante todo los requisitos siguientes: durante la copulación oxidante tienen que formar los matices de color deseados, provistos de una intensidad y una solidez suficientes. Durante su aplicación en los colorantes capilares han de tener un buen poder de absorción en el pelo humano incluso a temperaturas inferiores a 40°C, no debiendo aparecer diferencias notables entre el pelo castigado y el pelo recién lavado (un buen poder igualador). Tienen que ser sólidos a la luz, al calor, a la acción de champús capilares y a los reductores químicos, p.ej. han de tener solidez a los productos líquidos de la permanente. Finalmente no tienen que teñir mucho el cuero cabello y sobre todo tienen que ser inocuos en sentido toxicológico y dermatológico.

30 Un producto previo de colorante oxidante que ha dado buenos resultados en múltiples ocasiones es la p-toluilendiamina empleada como componente revelador, que en el aspecto toxicológico se evalúa de modo mucho más favorable que la p-fenilendiamina. Hasta el presente la p-toluilendiamina solamente podía incorporarse de modo estable a las formulaciones de colorantes oxidantes para el cabello en la forma de sus sales electrolíticas, p.ej. el clorhidrato, el bromhidrato o el sulfato. En la forma de base libre, la p-toluilendiamina (a 25°C) es un líquido difícil de manejar y sensible a la oxidación, cuya incorporación a las formulaciones colorantes apenas puede realizarse, incluso en presencia de antioxidantes. ("Base libre" en el sentido de la presente invención significa que menos del 20 % de los grupos funcionales de las mono- o diaminas está presente en forma de sal.) En cambio la p-fenilendiamina en forma de base libre a 25°C es un sólido cristalino, relativamente estable a la oxidación.

40 Los usuarios consideran que los colorantes capilares oxidantes en forma de gel son una forma de presentación estéticamente muy interesante. El término "gel" se describe con mayor detalle en las "Faraday discussions of the Chemical Society", n° 57, 1974 (Gels and Gelling Processes), P.J. Flory, páginas 7-18. En este trabajo se subdividen los geles en 4 subgrupos:

- 45 1. Geles con estructuras de orden laminar, incluidas las mesofase de gel, p.ej. los geles de tensioactivos, en especial los geles de jabones.
 2. Geles constituidos por redes tridimensionales poliméricas unidas por enlaces covalentes, que, si no se destruyen los enlaces covalentes, son insolubles en los disolventes.
 50 3. Geles de redes poliméricas con estructuras de orden local, que se mantienen cohesionadas por fuerzas físicas, p.ej. las gelatinas, homo- y copolímeros de ácidos acrílico y metacrílico, alginatos, carragenano.
 4. Geles formados por componentes divididos en partículas finas, p.ej. precipitados, que en general presentan una gran anisotropía geométrica, p.ej. los geles de V₂O₅ o los geles formados por agregación de proteínas.

55 Son geles en el sentido de la invención descrita seguidamente aquellos que pertenecen a los puntos 1 y 3 de la enumeración anterior. Se entienden también por "gel" en el sentido de la presente invención los geles transparentes descritos p.ej. en las patentes US 3 101 300 y US 3 101 301. Estos geles transparentes se denominan geles de microemulsión. La definición general de los geles de microemulsión se encontrará en Happi: Household Pers. Prod. Ind. 30, n° 2, pp. 58-64, 1993.

60 El gel debería ser con preferencia (aunque no necesariamente) fluido y caracterizarse por una gran viscosidad estructural, es decir, estas formulaciones parecen relativamente muy viscosas cuando se someten a fuerzas de cizallamiento pequeñas, por ejemplo su propio peso, pero cuando se aplican sobre ellas fuerzas de cizallamiento elevadas, p.ej. cuando se agitan, entonces se mueven con más facilidad. Es especialmente importante que, después del mezclado con una formulación acuosa de compuestos oxidantes que produce el teñido oxidante del cabello, se

conserva la viscosidad estructural de la mezcla colorante y dicha mezcla colorante lista para el uso se pueda repartir fácilmente sobre el pelo, pero sin descolgarse del cabello ni colorear el cuero cabelludo ni la cara.

En comparación con los colorantes capilares oxidantes en forma de crema, los colorantes en forma de gel tienen algunas ventajas en cuanto a la aplicación. Por ejemplo, la fabricación de las cremas (en general emulsiones de aceite en agua, O/W) es normalmente más problemática y costosa; las cremas suelen densificarse con posterioridad, lo cual constituye un inconveniente para los envases de 2 componentes. En cambio, los geles incluidos en el contexto de la invención conservan su viscosidad original a lo largo de un período de tiempo más prolongado y pueden repartirse con mayor facilidad sobre el pelo.

Ahora se ha encontrado que los colorantes capilares oxidantes en forma de gel son inestables en presencia de electrolitos, en especial de clorhidratos, bromhidratos o sulfatos de la p-toluilendiamina. Por lo general se produce la separación de las fases, que es irreversible. Se forman p.ej. una fase turbia y una fase transparente o bien dos fases transparentes de diferentes viscosidades, separadas entre sí por una superficie límite.

En el estado de la técnica ya existen ejemplos de colorantes capilares oxidantes en forma de gel, que contienen electrolitos, en especial la p-toluilendiamina en forma de sal; pero todas estas formulaciones no son satisfactorias porque sufren la separación de las fases o porque es difícil incorporar la p-toluilendiamina en forma de base libre.

En los documentos de publicación de las patentes alemanas DE 33 02 534 (ejemplo 41) y DE 3421 694 (ejemplos 27, 41, 42) se describen por ejemplo colorantes capilares oxidantes en forma de gel, que contienen el diclorhidrato de la p-toluilendiamina.

En el documento de publicación de patente alemana DE 40 22 847 se describe un colorante capilar oxidante en forma de gel, que contiene la p-toluilendiamina (en forma de base libre) y como antioxidante el ácido ascórbico y sulfito sódico.

En "Hair dyes", J.C. Johnson, Noyes Data Corporation, páginas 313 - 330, 1973, se describen colorantes capilares oxidantes en forma de gel con p-toluilendiamina, que contienen el antioxidante bisulfito sódico o ningún antioxidante. Pero ninguna de estas formulaciones publicadas en el estado de la técnica posee la estabilidad deseada.

En la patente europea EP-B1-1 035 825 se describen vehículos (soportes) fluidos en forma de gel para colorantes oxidantes. Sin embargo, estos vehículos no son estables al almacenaje cuando poseen un contenido elevado de electrolitos.

Es, pues, cometido de la presente invención desarrollar una composición en forma de gel, que sea fácil de manejar y sea estable al almacenaje, que pueda contener una mayor cantidad de electrolito, de modo que los ingredientes activos, por ejemplo los productos previos de colorantes oxidantes (en especial la p-toluilendiamina), puedan incorporarse en forma de sal de modo estable.

Ahora se ha encontrado de modo sorprendente que la presencia de alcoholes grasos etoxilados de un grado de etoxilación de 15 a 100 unidades de óxido de etileno por molécula de alcohol graso estabiliza la forma de gel de las composiciones que contienen electrolitos. Las composiciones poseen propiedades excelentes en aplicación, en especial sobre el pelo. Si estas composiciones se emplean como medio vehicular para los colorantes capilares oxidantes, entonces permiten obtener coloraciones oxidantes intensas y duraderas.

Es objeto de la invención es una composición en forma de gel, en especial como medio vehicular para productos previos de colorantes oxidantes, que contiene:

- del 0,5 al 10 % en peso de un producto de inserción de 15 a 100 unidades de óxido de etileno por molécula de un alcohol graso lineal de 8 a 22 átomos de C,
- del 0,5 al 10 % en peso de un producto de inserción de 1 a 5 moles de óxido de etileno en un alcohol graso lineal de 8 a 22 átomos de C,
- del 6,0 al 15 % en peso de un alcohol saturado o insaturado, lineal o ramificado de 8 a 36 átomos de C,
- del 0,1 al 15 % en peso de un ácido graso líquido de 16 a 22 átomos de C en forma de jabón soluble en agua,
- del 0 al 20 % en peso de un alcohol de peso molecular bajo, soluble en agua y
- no menos de 12 mmoles de un electrolito, referidos a 100 g de la composición en forma de gel, caracterizada por tener una viscosidad como máximo de 100 mPa.s, medida a 20°C con un viscosímetro rotativo Brookfield, tipo RTV, varilla nº 4, a 4 rpm.

Los electrolitos de la invención son por definición sales de compuestos inorgánicos u orgánicos, que se forman con preferencia por reacción de un ácido inorgánico u orgánico con una base inorgánica u orgánica. Se entiende por sal según la invención un compuesto heteropolar, cuya red cristalina está formada por lo menos por un tipo de cationes diferentes de los iones hidrógeno (protones) y por lo menos por un tipo de aniones diferente de los iones hidróxido. Son preferidos según la invención los electrolitos fuertes.

Estos están formados por bases débiles con ácidos fuertes o bien por bases fuertes con ácidos débiles.

Es preferido en especial que los electrolitos se elijan entre el grupo formado por:

- 5 - sales inorgánicas, por ejemplo cloruro sódico, sulfato sódico, sulfato amónico, sulfito sódico y cloruro cálcico,
 - sales formadas por reacción de compuestos orgánicos con ácidos orgánicos o inorgánicos, en especial con ácidos inorgánicos, p.ej. H₂SO₄ de p-toluidenodiamina, 2 H₂SO₄ de 2,4,5,6-tetraaminopirimidina

Según la invención, estas sales no tienen carácter tensioactivo ni propiedades emulsionantes.

- 10 Los electrolitos están presentes en una cantidad no inferior a 12 mmoles, en especial no inferior a 15 mmoles, cantidad referida en cada caso a 100 g de la composición en forma de gel de la invención. Es preferida una cantidad de electrolito que sea el producto de la valencia del electrolito (número de carga) por la cantidad material del electrolito indicada en moles. Este producto se indica en unidades "val". Es preferido que el electrolito esté presente en una
 15 cantidad superior a 25 milival (mval), en especial superior a 30 mval, cantidad referida en cada caso a 100 g de la composición en forma de gel de la invención.

- 20 Se pretende que la composición en forma de gel sea fluida y tenga una viscosidad como máximo de 100 mPa·s (20°C), con preferencia como máximo de 20 mPa·s (20°C). Si la composición en forma de gel de la invención se emplea como medio vehicular de los colorantes capilares oxidantes, la composición colorante lista para el uso, formada por mezclado de la composición de la invención con una formulación oxidante, tiene con preferencia una viscosidad por lo menos de 3 Pa·s (20°C), con preferencia de 8 a 20 Pa·s (20°C) (las mediciones de la viscosidad se realizan en cada caso con un viscosímetro rotativo Brookfield, de tipo RTV, varilla nº 4, a 4 rpm).

- 25 En una forma preferida de ejecución, la composición de la invención es un gel transparente. Un gel no se considera transparente si en un grosor de capa de 1 cm la extinción a una longitud de onda, en la que la composición en forma de gel no presenta bandas de absorción (normalmente a una longitud de onda de 800 nm), se sitúa en >0,05 unidades de extinción.

- 30 Es preferido según la invención utilizar productos de inserción de 15 a 100 moles de óxido de etileno, en especial de 15 a 50 moles de óxido de etileno, sobre un alcohol graso lineal de 8 a 22 átomos de carbono en las composiciones en forma de gel. Tales productos son con preferencia muy especial el Cetareth-15 o el Cetareth-50, que la empresa Cognis Deutschland GmbH suministra con los nombres de Eumulgin® CS 15 y Eumulgin® CS 50.

- 35 Los alcoholes saturados o insaturados, lineales o ramificados, de 8 a 36 átomos de C, que pueden utilizarse según la invención, son con preferencia alcoholes grasos y/o alcoholes de Guerbet.

Se entiende por alcoholes grasos los alcoholes alifáticos primarios de la fórmula (I),



en la que R⁷ significa un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, de 8 a 22 átomos de carbono, que es saturado o como máximo puede contener 3 dobles enlaces.

- 45 Los ejemplos típicos son el alcohol 2-etilhexílico, caprílico, laurílico, isotridecílico, mistílico, cetílico, palmoleílico, estearílico, isoestearílico, oleílico, elaidílico, petroselínico, linolílico, linolenílico, elaeoestearílico, araquílico, gadoleílico, behenílico, edulílico y basidílico así como sus mezclas industriales, que se obtienen p.ej. por hidrogenación a alta presión de los ésteres metílicos industriales de grasas o aceites o de aldehídos obtenidos por oxosíntesis de Roelen así como la fracción monomérica formada durante la dimerización de alcoholes grasos insaturados.

- 50 Son preferidas las mezclas industriales de alcoholes grasos de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo los alcoholes grasos de coco, de palma, de palmiste, de sebo, en especial los alcoholes grasos de coco y/o de sebo.

- 55 Se entiende por alcoholes de Guerbet los alcoholes obtenidos por condensación en medio alcalino, formándose isoalcoholes ramificados de peso molecular elevado. Guerbet fue el primero en 1899 en publicar esta reacción. Machemer describió en 1952 pasos esenciales de la reacción (Angewandte Chemie 64, 213-20, 1952). Aparte de la deshidrogenación para formar la cetona, en la que se desprende hidrógeno, y de la condensación aldólica, un paso importante del proceso es la crotonización, en la que se desprende agua. Según el estado de la técnica la reacción se realiza a presión normal y una temperatura comprendida entre 240 y 260°C. Los alcoholes ramificados resultantes se denominan alcoholes de Guerbet. Por el estado de la técnica se conoce también un gran número de procedimientos posteriores, que también permiten obtener alcoholes de Guerbet.

- 60 Se entiende por alcoholes de bajo peso molecular en el sentido de la presente invención los alcoholes de 1 a 5 átomos de C que son miscibles con agua. Son preferidos el etanol, propanol y/o isopropanol. Los ácidos grasos

apropiados para la formación de jabones son con preferencia ácidos grasos C₁₆-C₂₂ lineales insaturados con preferencia líquidos o de punto de fusión bajo, por ejemplo el ácido pamitoleico, oleico, elaídico, mirístico, petroselínico, petroselaídico, gadoleico, erúxico, brasídico y las mezclas de estos ácidos grasos entre sí y eventualmente con pequeñas porciones de ácidos grasos saturados lineales de 12 a 22 átomos de C. Otros ácidos grasos también apropiados son los ácidos grasos ramificados de 16 a 22 átomos de C, p.ej. el ácido 2-hexildecanoico, isoesteárico y 2-octildodecanoico.

Para convertir los ácidos grasos en jabones solubles en agua son apropiados los hidróxidos alcalinos y los carbonatos alcalinos, el amoníaco, las mono-, di- y trialcanolaminas de 2 a 4 átomos de C en el grupo alcanol, así como los aminoácidos alcalinos, por ejemplo la arginina, ornitina, lisina y/o la histidina.

Como polioles son preferidos en especial los que tienen de 2 a 6 átomos de C. Son idóneos p.ej. el etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, glicerina, eritrita, trimetilopropano, dietilenglicol y dipropilenglicol. Es especialmente preferido el 1,2-propilenglicol.

Como tensioactivos sintéticos solubles en agua son idóneos con preferencia los tensioactivos aniónicos, anfóteros, bipolares (zwitteriónicos) y no iónicos, que tiene una buena solubilidad en agua y un buen comportamiento de dispersión de jabones cálcicos. Tales tensioactivos tienen por lo general un grupo alquilo o acilo lineal lipófilo de 12 a 18 átomos de C y un grupo iónico muy disociado o un grupo poliéter no iónico que actúa como solubilizador. Son idóneas p.ej. las sales semiésteres de ácido sulfúrico con alcoholes grasos lineales de 12 a 18 átomos de C o con poliglicoléteres de alcoholes grasos de 12 a 16 átomos de C en el grupo alquilo y de 1 a 10 grupos glicoléter. Otros tensioactivos aniónicos preferidos son p.ej. los alcanosulfonatos lineales y los α-olefinasulfonatos de 12 a 18 átomos de C. Los tensioactivos no iónicos apropiados son p.ej. los productos de inserción de 7 a 30 moles de óxido de etileno sobre alcoholes grasos lineales de 12 a 18 átomos de C, sobre ácidos grasos de 12 a 18 átomos de C, sobre monoglicéridos de ácidos grasos y sobre monoésteres de sorbita de ácidos grasos. Los tensioactivos no iónicos apropiados preferidos son los óxidos de alquilaminas grasas y en especial los glicósidos de alquilo graso, con preferencia los glucósido de alquilo graso. El grupo alquilo graso de los productos mencionados puede tener de 12 a 18 átomos de C. Son también especialmente preferidos en el sentido de la presente invención los tensioactivos anfóteros, por ejemplo la N-alquilgraso-dimetil-glicina o el ácido N-alquilgraso-aminopropiónico y/o los tensioactivos bipolares, p.ej. el glicinato de N-alquilgraso-dimetilamonio o el glicinato de N-acilgraso-aminopropildimetilo. Son también preferidos los tensioactivos catiónicos, por ejemplo los compuestos de amonio cuaternario (QAV), en especial los compuestos de trialquilamonio cuaternario, que tienen restos alquilo de una longitud de cadena de C₈ a C₂₂.

Se ha puesto de manifiesto que, con la adición de otros tensioactivos no iónicos de solubilidad limitada en agua, se consigue espesar la formulación de colorantes oxidantes y en especial la formulación colorante preparada inmediatamente antes de la aplicación.

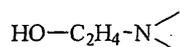
Como productos de inserción de 1 a 4 ó bien de 15 a 100 moles de óxido de etileno sobre un alcohol graso lineal de 12 a 22 átomos de C son apropiados todos los aductos que puedan obtenerse por métodos industriales conocidos de oxietilación. Son preferidos los productos de inserción, que contienen una cantidad pequeña de alcoholes grasos libres y una distribución estrecha de homólogos (también llamados "narrow range ethoxylates"), que pueden obtenerse p.ej. por el procedimiento descrito en el documento DE 38 43 713 A1.

Las formulaciones de la invención pueden contener además productos de inserción de 1 a 4 moles de óxido de etileno sobre una alquilamina grasa. Como productos de inserción de 1 a 4 moles de óxido de etileno sobre una alquilamina grasa lineal de 12 a 22 átomos de C son indicados todos los aductos que pueden obtenerse por procedimientos técnicos ya conocidos, que en muchos casos son productos comerciales. Es especialmente indicado el producto de inserción de 2 moles de óxido de etileno sobre la alquilamina C₁₂-C₁₈ de coco.

Los compuestos adecuados de la fórmula II



en la que A es un átomo de oxígeno, son éteres de dialquilo de 12 a 18 átomos de C en los grupos alquilo. Estos compuestos ya son conocidos por la bibliografía técnica. Más indicados todavía son los compuestos de la fórmula II, en la que x o y o ambos son = 1. Estos éteres de dialquilo pueden obtenerse por procedimientos de eterificación ya conocidos de la bibliografía técnica a partir de alcoholes grasos y alquilgraso-oxietanoles. Los compuestos de la fórmula II, en la que A es un grupo



pueden obtenerse p.ej. a partir de la trietanolamina por O-alquilación con 2 moles de una sal semiéster de ácido sulfúrico de un alcohol graso C₁₂-C₂₂ con arreglo al procedimiento descrito en DE 35 04 242 para la obtención de eteraminas.

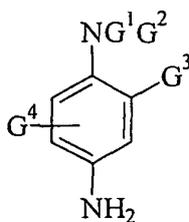
Los compuestos especialmente preferidos de la fórmula II son p.ej. los dicetilesteariléteres, dicetilestearildioxietiléteres y el N,N-bis-(2-cetil-estearil-oxietil)-aminoetanol.

5 Los productos de inserción de 1 a 5 moles de óxido de etileno sobre un alcohol graso lineal permiten lograr el espesamiento necesario por lo general con este solo componente, en cambio cuando se emplean productos de inserción de 1 a 4 moles de óxido de etileno sobre un alquilamina grasa lineal es ventajoso combinarlos con una cantidad del 1 al 10 % en peso de un compuesto de la fórmula II.

10 Son especialmente preferidas las composiciones de la invención que contienen proteínas y/o derivados de origen vegetal o animal, por ejemplo hidrolizados de proteínas de guisantes, de soja, de trigo y de almendra o proteínas de acacia así como hidrolizados de colágeno o de queratina.

15 En una primera forma de ejecución preferida, la composición de la invención contiene por lo menos un componente revelador. Como componente revelador se emplean normalmente aminas aromáticas primarias que llevan otro grupo hidroxilo o amino, libre o sustituido, en posición para u orto, derivados de diaminopiridina, hidrazonas heterocíclicas, derivados de 4-aminopirazol y 2,4,5,6-tetraaminopirimidina y derivados de la misma.

20 Puede ser preferido según la invención utilizar como componente revelador un derivado de p-fenilenodiamina o una de sus sales fisiológicamente compatibles. Son especialmente preferidos los derivados de la p-fenilenodiamina de la fórmula (Ent1)



(Ent1)

25 en la que:

- G¹ significa un átomo de hidrógeno, un resto alquilo de C₁ a C₄, un resto monohidroxi alquilo de C₁ a C₄, un resto polihidroxi alquilo de C₂ a C₄, un resto (alcoxi de C₁ a C₄)-alquilo de C₁ a C₄, un resto 4'-aminofenilo o un resto alquilo de C₁ a C₄, que está sustituido por un grupo que contiene nitrógeno, por un resto fenilo o un resto 4'-aminofenilo;
- 30 - G² significa un átomo de hidrógeno, un resto alquilo de C₁ a C₄, un resto monohidroxi alquilo de C₁ a C₄, un resto polihidroxi alquilo de C₂ a C₄, un resto (alcoxi de C₁ a C₄)-alquilo de C₁ a C₄ o un resto alquilo de C₁ a C₄, que está sustituido por un grupo que contiene nitrógeno;
- 35 - G³ significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, por ejemplo cloro, bromo, yodo o flúor, un resto alquilo de C₁ a C₄, un resto monohidroxi alquilo de C₁ a C₄, un resto polihidroxi alquilo de C₂ a C₄, un resto hidroxialcoxi de C₁ a C₄, un resto acetilaminoalcoxi de C₁ a C₄, un resto mesilaminoalcoxi de C₁ a C₄ o un resto carbamoilaminoalcoxi de C₁ a C₄;
- G⁴ significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un resto alquilo de C₁ a C₄ o
- 40 - si G³ y G⁴ ocupan una posición orto el uno respecto al otro, entonces juntos pueden formar un grupo alquilenodioxi, por ejemplo un grupo etilenodioxi.

45 Son ejemplos de restos alquilo de C₁ a C₄ empleados como sustituyentes en los compuestos de la invención los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo. Son restos alquilo preferidos el etilo y el metilo. Los restos alcoxi de C₁ a C₄ preferidos según la invención son por ejemplo los restos metoxi o etoxi. Como ejemplos preferidos de grupos hidroxi alquilo de C₁ a C₄ cabe mencionar los grupos hidroximetilo, 2-hidroxi etilo, 3-hidroxi propilo o 4-hidroxi butilo. Es especialmente preferido el grupo 2-hidroxi etilo. Un grupo resto polihidroxi alquilo de C₂ a C₄ especialmente preferido es el 1,2-dihidroxi etilo. Son ejemplos de átomos de halógeno según la invención los átomos de F, Cl o Br, siendo especialmente preferidos los átomos de Cl. Los demás términos empleados se derivan según la invención de las definiciones aquí establecidas. Los ejemplos de grupos que contienen nitrógeno de la fórmula (Ent1) son en especial

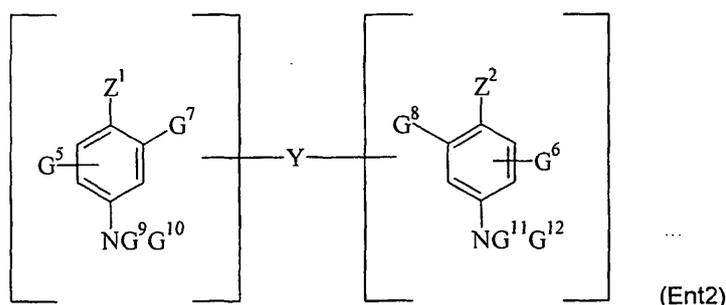
50 los grupos amino, mono(alquilo de C₁ a C₄)-amino, di(alquilo de C₁ a C₄)-amino, tri(alquilo de C₁ a C₄)amino, monohidroxi(alquilo de C₁ a C₄)amino, imidazolinio y amonio.

55 Las p-fenilenodiaminas especialmente preferidas de la fórmula (Ent1) se eligen entre la p-fenilenodiamina, p-toluidinodiamina, 2-cloro-p-fenilenodiamina, 2,3-dimetil-p-fenilenodiamina, 2,6-dimetil-p-fenilenodiamina, 2,6-dietil-p-fenilenodiamina, 2,5-dimetil-p-fenilenodiamina, N,N-dimetil-p-fenilenodiamina, N,N-dietil-p-fenilenodiamina, N,N-dipropil-p-fenilenodiamina, 4-amino-3-metil-(N,N-dietil)-anilina, N,N-bis-(β-hidroxi etil)-p-fenilenodiamina, 4-N,N-bis-(β-hidroxi etil)amino-2-metil-anilina, 4-N,N-bis-(β-hidroxi etil)amino-2-cloroanilina, 2-(β-hidroxi etil)-p-fenilenodiamina, 2-

(α,β -dihidroxietil)-p-fenilendiamina, 2-fluor-p-fenilendiamina, 2-isopropil-p-fenilendiamina, N-(β -hidroxipropil)-p-fenilendiamina, 2-hidroximetil-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-p-fenilendiamina, N,N-(etil, β -hidroxietil)-p-fenilendiamina, N-(β,γ -dihidroxipropil)-p-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-p-fenilendiamina, N-fenil-p-fenilendiamina, 2-(β -hidroxietiloxi)-p-fenilendiamina, 2-(β -acetilaminoetiloxi)-p-fenilendiamina, N-(β -metoxietil)-p-fenilendiamina y 5,8-diaminobenzo-1,4-dioxano así como sus sales fisiológicamente compatibles. Los derivados de la p-fenilendiamina de la fórmula (Ent1) muy especialmente preferidos según la invención son la p-fenilendiamina, p-toluilendiamina, 2-(β -hidroxietil)-p-fenilendiamina, 2-(α,β -dihidroxietil)-p-fenilendiamina y N,N-bis-(β -hidroxietil)-p-fenilendiamina.

10 Puede ser también especialmente preferido según la invención utilizar como componente revelador compuestos que contengan por lo menos dos núcleos aromáticos, que estén sustituidos por grupos amino y/o hidroxilo.

15 Entre los componentes reveladores de dos núcleos, que pueden utilizarse en los colorantes de la invención, cabe mencionar en especial los compuestos que se ajustan a la siguiente fórmula (Ent2) y sus sales fisiológicamente compatibles:



en la que:

- 20
- Z^1 y Z^2 con independencia entre sí significan un resto hidroxilo o NH_2 , que está eventualmente sustituido por un resto alquilo de C_1 a C_4 , por un resto hidroxialquilo de C_1 a C_4 y/o un eslabón Y o que eventualmente forma parte de un sistema de anillo de puente,
 - el eslabón Y significa un grupo alquileo de 1 a 14 átomos de carbono, por ejemplo una cadena alquileo lineal o ramificada o un anillo alquileo que puede estar interrumpido o terminado por uno o varios grupos que contienen nitrógeno y/o uno o varios heteroátomos, por ejemplo oxígeno, azufre o nitrógeno y eventualmente puede estar sustituido por uno o varios restos hidroxilo o alcoxi de C_1 a C_8 , o es un enlace directo,
 - G^5 y G^6 con independencia entre sí significan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un resto alquilo de C_1 a C_4 , un resto monohidroxialquilo de C_1 a C_4 , un resto polihidroxialquilo de C_2 a C_4 , un resto aminoalquilo de C_1 a C_4 o un enlace directo con el eslabón Y,
 - G^7 , G^8 , G^9 , G^{10} , G^{11} y G^{12} con independencia entre sí significan un átomo de hidrógeno, un enlace directo con el eslabón Y o un resto alquilo de C_1 a C_4 ,

con la condición de que:

- 35
- los compuestos de la fórmula (Ent2) solamente contienen un eslabón Y por molécula y
 - los compuestos de la fórmula (Ent2) contienen por lo menos un grupo amino, que lleva por lo menos un átomo de hidrógeno.

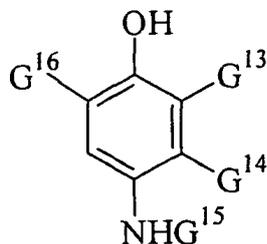
Los sustituyentes empleados en la fórmula (Ent2) tienen según la invención significados similares a los definidos anteriormente.

40 Los componentes reveladores de dos núcleos preferidos de la fórmula (Ent2) son en especial: N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-etilendiamina, N,N'-bis-(4-aminofenil)-tetrametilenodiamina, N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4-aminofenil)-tetrametilenodiamina, N,N'-bis-(4-metil-aminofenil)-tetrametilenodiamina, N,N'-dietil-N,N'-bis-(4'-amino-3'-metilfenil)-etilendiamina, bis-(2-hidroxil-5-aminofenil)-metano, 1,3-bis-(2,5-diaminofenoxi)-propan-2-ol, N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano, N,N'-bis-(2-hidroxil-5-aminobencil)-piperazina, N,N-(4'-aminofenil)-p-fenilendiamina y 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano y sus sales fisiológicamente compatibles.

50 Los componentes reveladores de dos núcleos muy especialmente preferidos de la fórmula (Ent2) son el N,N'-bis-(β -hidroxietil)-N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,3-diamino-propan-2-ol, bis-(2-hidroxil-5-aminofenil)-metano, 1,3-bis-(2,5-diaminofenoxi)-propan-2-ol, N,N'-bis-(4'-aminofenil)-1,4-diazacicloheptano y 1,10-bis-(2',5'-diaminofenil)-1,4,7,10-tetraoxadecano o una de sus sales fisiológicamente compatibles.

Puede ser también preferido según la invención el uso como componente revelador de un derivado de p-aminofenol o una de sus sales fisiológicamente compatibles. Son especialmente preferidos los derivados de p-aminofenol de la fórmula (Ent3)

5



(Ent3)

en la que:

- 10 - G¹³ significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un resto alquilo de C₁ a C₄, un resto monohidroxialquilo de C₁ a C₄, un resto polihidroxialquilo de C₂ a C₄, un resto (alcoxi de C₁ a C₄)-alquilo de C₁ a C₄, un resto aminoalquilo de C₁ a C₄, un resto hidroxialquilo de C₁ a C₄, un resto hidroxialcoxi de C₁ a C₄, un resto (hidroxialquilo de C₁ a C₄)-aminoalquilo de C₁ a C₄ o un resto di(alquil de C₁ a C₄)-aminoalquilo de C₁ a C₄ y
- 15 - G¹⁴ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un resto alquilo de C₁ a C₄, un resto monohidroxialquilo de C₁ a C₄, un resto polihidroxialquilo de C₂ a C₄, un resto (alcoxi de C₁ a C₄)-alquilo de C₁ a C₄, un resto aminoalquilo de C₁ a C₄ o un resto cianoalquilo de C₁ a C₄,
- G¹⁵ significa hidrógeno, un resto alquilo de C₁ a C₄, un resto monohidroxialquilo de C₁ a C₄, un resto polihidroxialquilo de C₂ a C₄, un resto fenilo o un resto bencilo y
- G¹⁶ significa hidrógeno o un átomo de halógeno.

20 Los sustituyentes empleados en la fórmula (Ent3) tienen según la invención significados similares a los definidos anteriormente.

25 Son p-aminofenoles preferidos de la fórmula (Ent3) en especial el p-aminofenol, N-metil-p-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-3-fluorfenol, 2-hidroximetilamino-4-aminofenol, 4-amino-3-hidroximetilfenol, 4-amino-2-(hidroxietoxi)-fenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metoximetilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(β-hidroxietil-aminometil)-fenol, 4-amino-2-(α,β-dihidroxietil)-fenol, 4-amino-2-fluorfenol, 4-amino-2-clorofenol, 4-amino-2,6-diclorofenol, 4-amino-2-(dietil-aminometil)-fenol y sus sales fisiológicamente compatibles.

30 Los compuestos de la fórmula (Ent3) muy especialmente preferidos son el p-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(α,β-dihidroxietil)-fenol y 4-amino-2-(dietil-aminometil)-fenol. El componente revelador puede elegirse también entre el o-aminofenol y sus derivados, por ejemplo el 2-amino-4-metilfenol, 2-amino-5-metilfenol o 2-amino-4-clorofenol.

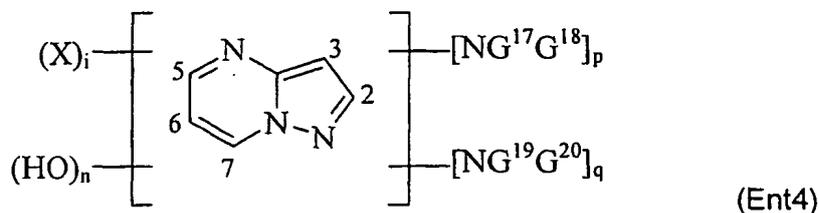
35 El componente revelador puede elegirse también entre los componentes reveladores heterocíclicos, por ejemplo los derivados de piridina, pirimidina, pirazol, pirazol-pirimidina y sus sales fisiológicamente compatibles.

40 Los derivados preferidos de la piridina son en especial los compuestos, descritos en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, por ejemplo la 2,5-diamino-piridina, 2-(4'-metoxifenil)amino-3-amino-piridina, 2,3-diamino-6-metoxipiridina, 2-(β-metoxietil)amino-3-amino-6-metoxipiridina y la 3,4-diamino-piridina.

45 Los derivados preferidos de pirimidina son en especial los compuestos descritos en la patente alemana DE 2 359 399, el documento de publicación de patente japonesa JP 02019576 A2 o el documento de publicación WO 96/15765, por ejemplo la 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2-dimetilamino-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina y 2,5,6-triaminopirimidina.

50 Los derivados preferidos de pirazol son en especial 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, EP-740 931 y DE 195 43 988, por ejemplo el 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-dimetilpirazol, 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-tert-butil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-tert-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β-hidroxietil)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-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-(aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, 3,4,5-triaminopirazol, 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol y 3,5-diamino-4-(β-hidroxietil)amino-1-metilpirazol.

Los derivados preferidos de pirazolopirimidina son en especial los derivados de la pirazolo[1,5-a]pirimidina de la siguiente fórmula (Ent4) y sus formas tautómeras, en el supuesto de que exista un equilibrio de tautómeros:



5

en la que:

- G^{17} , G^{18} , G^{19} y G^{20} con independencia entre sí significan un átomo de hidrógeno, un resto alquilo de C_1 a C_4 , un resto arilo, un resto hidroxialquilo de C_1 a C_4 , un resto polihidroxialquilo de C_2 a C_4 , un resto (alcoxi de C_1 a C_4)-alquilo de C_1 a C_4 , un resto aminoalquilo de C_1 a C_4 , que puede estar eventualmente protegido con un resto acetilureido o un resto sulfonilo, un resto (alquilo de C_1 a C_4)-amino-alquilo de C_1 a C_4 , un resto di[alquilo de C_1 a C_4]-amino-alquilo de C_1 a C_4 , dichos restos dialquilo pueden formar eventualmente un ciclo carbonado o un heterociclo de 5 ó 6 eslabones, un resto hidroxialquilo de C_1 a C_4 o un resto di-[hidroxialquilo de C_1 a C_4]-amino-alquilo de C_1 a C_4 ,
- los restos X con independencia entre sí significan un átomo de hidrógeno, un resto alquilo de C_1 a C_4 , un resto arilo, un resto hidroxialquilo de C_1 a C_4 , un resto polihidroxialquilo de C_2 a C_4 , un resto aminoalquilo de C_1 a C_4 , un resto (alquilo de C_1 a C_4)-amino-alquilo de C_1 a C_4 , un resto di[alquilo de C_1 a C_4]-amino-alquilo de C_1 a C_4 , dichos restos dialquilo pueden formar eventualmente un ciclo carbonado o un heterociclo de 5 ó 6 eslabones, un resto hidroxialquilo de C_1 a C_4 o un resto di[hidroxialquilo de C_1 a C_4]-amino-alquilo, un resto amino, un resto (alquilo de C_1 a C_4)-o di(hidroxialquilo de C_1 a C_4)-amino, un átomo de halógeno, un grupo ácido carboxílico o un grupo ácido sulfónico,
- i tiene el valor de 0, 1, 2 ó 3,
- p tiene el valor de 0 ó 1,
- q tiene el valor de 0 ó 1 y
- n tiene el valor de 0 ó 1,

25

con las condiciones siguientes:

la suma de p + q no es igual a 0,

si p + q es igual a 2, n adopta el valor 0, y los grupos $NG^{17}G^{18}$ y $NG^{19}G^{20}$ ocupan las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) o (3,7);

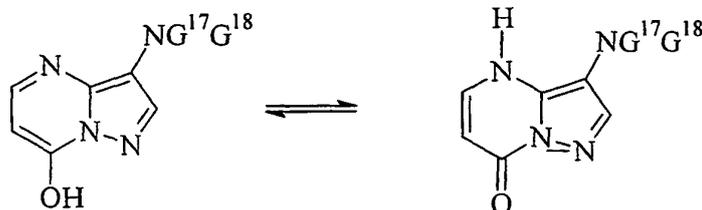
30

si p + q es igual a 1, n adopta el valor 1, y los grupos $NG^{17}G^{18}$ (o $NG^{19}G^{20}$) y el grupo OH ocupan las posiciones (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) o (3,7).

Los sustituyentes empleados en la fórmula (Ent4) tienen según la invención significados similares a los definidos anteriormente.

35

Si la pirazolo[1,5-a]pirimidina de la anterior fórmula (Ent4) lleva un grupo hidroxilo en una de las posiciones 2, 5 ó 7 del sistema cíclico, entonces existe un equilibrio de tautómeros, que se representa por ejemplo en el esquema siguiente:



40

Entre las pirazolo[1,5-a]pirimidinas de la anterior fórmula (Ent4) cabe mencionar en especial:

- pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina;
- 2,5-dimetil-pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina;
- 45 - pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,5-diamina;
- 2,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]pirimidina-3,5-diamina;
- 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ol;
- 3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-5-ol;
- 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamino)-etanol;
- 50 - 2-(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-ilamino)-etanol;
- 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)amino]-etanol;
- 2-[(7-aminopirazolo[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)amino]-etanol;

- 5,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina;
- 2,6-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina-3,7-diamina;
- 3-amino-7-dimetilamino-2,5-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidina;

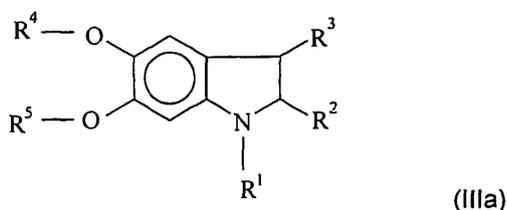
5 sus sales fisiológicamente compatibles y sus formas tautómeras, en el supuesto de que exista un equilibrio de tautómeros.

Las pirazolo[1,5-a]pirimidinas de la anterior fórmula (Ent4) pueden obtenerse del modo descrito en la bibliografía técnica por ciclación a partir de un aminopirazol y de hidrazina.

10 Como productos previos de los colorantes análogos a los naturales se emplean con preferencia como producto previo de colorante oxidante de tipo revelador los indoles e indolinas que tienen por lo menos un grupo hidroxilo o amino, con preferencia como sustituyente del anillo de seis eslabones. Estos grupos pueden llevar más sustituyentes, p.ej. en forma de una eterificación o una esterificación del grupo hidroxilo o de una alquilación del grupo amino. En una segunda forma preferida de ejecución, los colorantes contienen por lo menos un derivado de indol y/o de indolina.

15 Son especialmente indicados como productos previos de colorantes capilares similares a los naturales los derivados de la 5,6-dihidroxiindolina de la fórmula (IIIa),

20



en la que con independencia entre sí:

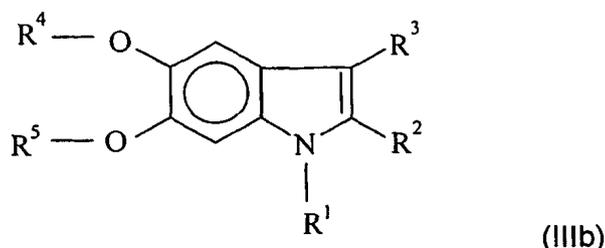
25

- R¹ significa hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo hidroxialquilo C₁-C₄,
- R² significa hidrógeno o un grupo -COOH, dicho grupo -COOH puede estar también presentes en forma de sal con un catión fisiológicamente compatible,
- R³ significa hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄,
- 30 - R⁴ significa hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -CO-R⁶, dicho R⁶ significa un grupo alquilo C₁-C₄ y
- R⁵ significa uno de los grupos mencionados para R⁴,

y las sales fisiológicamente compatibles de estos compuestos con un ácido orgánico o inorgánico.

35 Los derivados especialmente preferidos de la indolina son la 5,6-dihidroxiindolina, N-metil-5,6-dihidroxiindolina, N-etil-5,6-dihidroxiindolina, N-propil-5,6-dihidroxiindolina, N-butil-5,6-dihidroxiindolina, ácido 5,6-dihidroxiindolina-2-carboxílico y la 6-hidroxiindolina, la 6-aminoindolina y la 4-aminoindolina.

40 Dentro de este grupo cabe destacar en especial la N-metil-5,6-dihidroxiindolina, N-etil-5,6-dihidroxiindolina, N-propil-5,6-dihidroxiindolina, N-butil-5,6-dihidroxiindolina y en especial la 5,6-dihidroxiindolina. Como compuestos previos de síntesis de los colorantes capilares similares a los naturales son especialmente indicados también los derivados del 5,6-dihidroxiindol de la fórmula (IIIb),



45

en la que con independencia entre sí:

- R¹ significa hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo hidroxialquilo C₁-C₄,
- R² significa hidrógeno o un grupo -COOH, dicho grupo -COOH puede estar también presente en forma de sal con
- 50 un catión fisiológicamente compatible,

- R³ significa hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄,
- R⁴ significa hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₄ o un grupo -CO-R⁶, dicho R⁶ significa un grupo alquilo C₁-C₄ y
- R⁵ significa uno de los grupos mencionados para R⁴,

5 y las sales fisiológicamente compatibles de estos compuestos con un ácido orgánico o inorgánico.

Los derivados especialmente preferidos del indol son el 5,6-dihidroxiindol, N-metil-5,6-dihidroxiindol, N-etil-5,6-dihidroxiindol, N-propil-5,6-dihidroxiindol, N-butil-5,6-dihidroxiindol, ácido 5,6-dihidroxiindol-2-carboxílico, 6-hidroxiindol, 6-aminoindol y 4-aminoindol.

10 Dentro de este grupo cabe destacar el N-metil-5,6-dihidroxiindol, N-etil-5,6-dihidroxiindol, N-propil-5,6-dihidroxiindol, N-butil-5,6-dihidroxiindol y en especial el 5,6-dihidroxiindol.

15 En otra forma preferida de ejecución, los colorantes de la invención contienen por lo menos un componente de copulación.

20 Como componentes de copulación se emplean por lo general los derivados de la m-fenilendiamina, naftoles, resorcina y derivados de resorcina, pirazonas y derivados de m-aminofenol. Como sustancias de copulación son apropiadas en especial el 1-naftol, 1,5-, 2,7- y 1,7-dihidroxi-naftaleno, 5-amino-2-metilfenol, m-aminofenol, resorcina, monometiléter de la resorcina, m-fenilendiamina, 1-fenil-3-metil-pirazolona-5, 2,4-dicloro-3-aminofenol, 1,3-bis-(2',4'-diaminofenoxi)-propano, 2-cloro-resorcina, 4-cloro-resorcina, 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina y 2-metil-4-cloro-5-aminofenol.

25 Si la formulación de la invención contiene como componente colorante un componente de copulación, entonces se emplearán como componentes de copulación preferidos según la invención los siguientes:

- m-aminofenol y sus derivados, por ejemplo el 5-amino-2-metilfenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, 3-amino-2-cloro-6-metilfenol, 2-hidroxi-4-aminofenoxietanol, 2,6-dimetil-3-aminofenol, 3-trifluoracetilamino-2-cloro-6-metilfenol, 5-amino-4-cloro-2-metilfenol, 5-amino-4-metoxi-2-metilfenol, 5-(2'-hidroxietil)amino-2-metilfenol, 3-(dietilamino)-fenol, N-ciclopentil-3-aminofenol, 1,3-dihidroxi-5-(metilamino)-benceno, 3-etilamino-4-metilfenol y 2,4-dicloro-3-aminofenol,
- o-aminofenol y sus derivados,
- m-diaminobenceno y sus derivados, por ejemplo el 2,4-diaminofenoxietanol, 1,3-bis-(2',4'-diaminofenoxi)-propano, 1-metoxi-2-amino-4-(2'-hidroxietilamino)benceno, 1,3-bis-(2',4'-diaminofenil)-propano, 2,6-bis-(2'-hidroxietilamino)-1-metilbenceno y 1-amino-3-bis-(2'-hidroxietil)aminobenceno,
- o-diaminobenceno y sus derivados, por ejemplo el ácido 3,4-diaminobenzoico y el 2,3-diamino-1-metilbenceno,
- derivados de di- o trihidroxibenceno, por ejemplo la resorcina, el monometiléter de la resorcina, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina, 2-clororesorcina, 4-clororesorcina, pirogalol y 1,2,4-trihidroxibenceno,
- derivados de piridina, por ejemplo 2,6-dihidroxipiridina, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-amino-5-cloro-3-hidroxipiridina, 3-amino-2-metilamino-6-metoxipiridina, 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 2,6-diaminopiridina, 2,3-diamino-6-metoxipiridina y 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina,
- derivados de naftaleno, por ejemplo el 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 2-hidroximetil-1-naftol, 2-hidroxietil-1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 1,6-dihidroxi-naftaleno, 1,7-dihidroxi-naftaleno, 1,8-dihidroxi-naftaleno, 2,7-dihidroxi-naftaleno y 2,3-dihidroxi-naftaleno,
- derivados de morfolina, por ejemplo la 6-hidroxibenzomorfolina y 6-aminobenzomorfolina,
- derivados de quinoxalina, por ejemplo 6-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina,
- derivados de pirazol, por ejemplo la 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona,
- derivados del indol, por ejemplo el 4-hidroxiindol, 6-hidroxiindol y 7-hidroxiindol,
- derivados de pirimidina, por ejemplo 4,6-diaminopirimidina, 4-amino-2,6-dihidroxipirimidina, 2,4-diamino-6-hidroxipirimidina, 2,4,6-trihidroxipirimidina, 2-amino-4-metilpirimidina, 2-amino-4-hidroxi-6-metilpirimidina y 4,6-dihidroxi-2-metilpirimidina o
- derivados de metilenodioxibenceno, por ejemplo 1-hidroxi-3,4-metilenodioxibenceno, 1-amino-3,4-metilenodioxibenceno y 1-(2'-hidroxietil)amino-3,4-metilenodioxibenceno.

55 Los componentes de copulación especialmente preferidos según la invención son el 1-naftol, 1,5-, 2,7- y 1,7-dihidroxi-naftaleno, 3-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 2-amino-3-hidroxipiridina, resorcina, 4-cloro-resorcina, 2-cloro-6-metil-3-aminofenol, 2-metilresorcina, 5-metilresorcina, 2,5-dimetilresorcina y 2,6-dihidroxi-3,4-dimetilpiridina.

60 Los colorantes de absorción directa preferidos, que se emplean en las formulaciones de la invención, son las nitrofenilendiaminas, nitroaminofenoles, colorantes azoicos, antraquinonas o indofenoles. Los colorantes de absorción directa preferidos son los compuestos conocidos con las denominaciones internacionales o nombres comerciales siguientes: HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, HC Orange 1, Disperse Orange 3, Acid Orange 7, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, Acid Red 33, Acid Red 52, HC Red BN, Pigment Red 57:1, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black

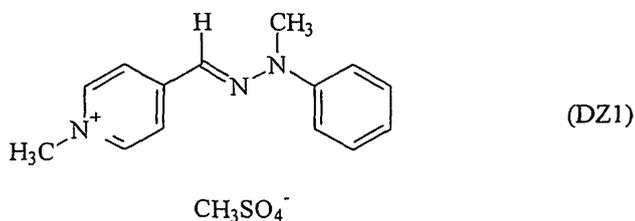
9, Acid Black 1, y Acid Black 52 y también el 1,4-diamino-2-nitrobenceno, 2-amino-4-nitrofenol, 1,4-bis-(β-hidroxietil)-amino-2-nitrobenceno, 3-nitro-4-(β-hidroxietil)aminofenol, 2-(2'-hidroxietil)amino-4,6-dinitrofenol, 1-(2'-hidroxietil)-amino-4-metil-2-nitrobenceno, 1-amino-4-(2'-hidroxietil)amino-5-cloro-2-nitrobenceno, 4-amino-3-nitrofenol, 1-(2'-ureidoetil)amino-4-nitrobenceno, ácido 4-amino-2-nitrodifenilamina-2'-carboxílico, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalina, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, ácido picramínico y sus sales, 2-amino-6-cloro-4-nitrofenol, ácido 4-etil-amino-3-nitrobenzoico y 2-cloro-6-etilamino-1-hidroxi-4-nitrobenceno.

Las formulaciones de la invención pueden contener además un colorante catiónico de absorción directa. Son preferidos entre ellos los siguientes:

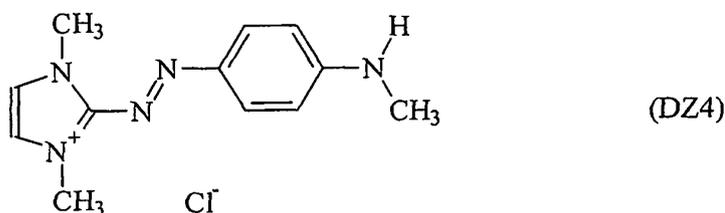
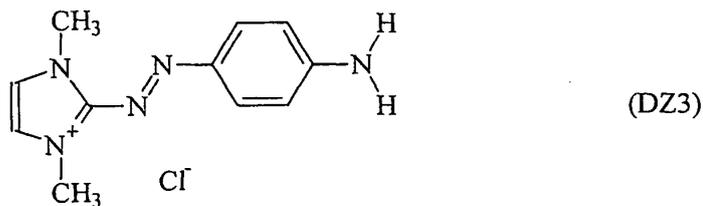
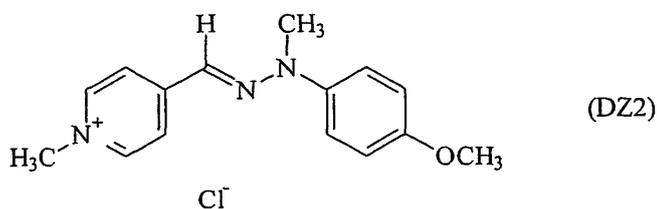
- 10 (a) colorantes catiónicos de trifenilmetano, por ejemplo el Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 y Basic Violet 14,
 (b) sistemas aromáticos, sustituidos por un grupo nitrógeno cuaternario, por ejemplo el Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 y Basic Brown 17 y
 15 (c) colorantes de absorción directa, que contienen un heterociclo, que posee por lo menos un átomo de nitrógeno cuaternario, por ejemplo los mencionados en la patente EP-A2-998 908, en las reivindicaciones de 6 a 11, que en este punto de toma explícitamente como referencia.

Los colorantes catiónicos de absorción directa del grupo (c) son en especial los compuestos siguientes:

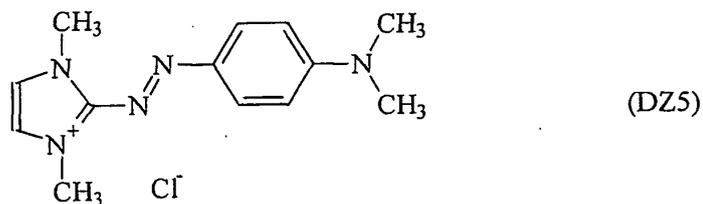
20

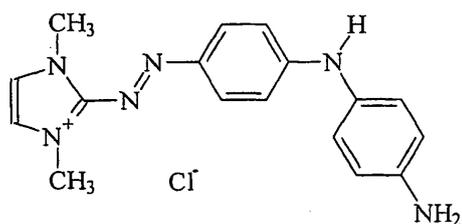


25

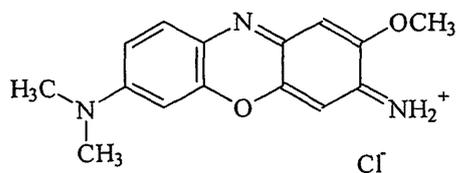


30

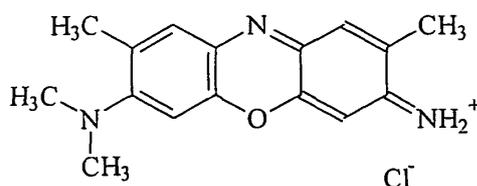




(DZ6)

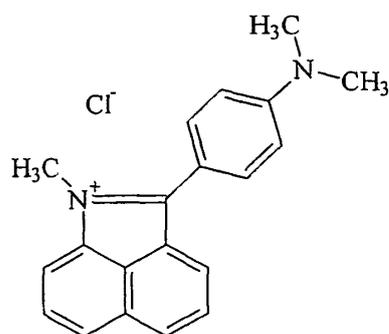


(DZ7)



(DZ8)

5



(DZ9)

10 Los compuestos de las fórmulas (DZ1), (DZ3) y (DZ5), que también se conocen por las denominaciones Basic Yellow 87, Basic Orange 31 y Basic Red 51, son colorantes catiónicos de absorción directa muy especialmente preferidos del grupo (c).

15 Los colorantes catiónicos de absorción directa, que se suministran con la marca registrada Arianor[®], son también colorantes catiónicos de absorción directa muy especialmente preferidos según la invención.

Las composiciones de la invención según esta forma de ejecución contienen los colorantes de absorción directa con preferencia en una cantidad del 0,01 al 20 % en peso, porcentaje referido al peso total del colorante.

20 Las formulaciones de la invención pueden contener además colorantes de origen natural, por ejemplo los que están presentes en la henna castaña, henna neutra, henna negra, flores de manzanilla, madera de sándalo, té negro, corteza de arraclán, salvia, palo campeche, raíces de rubia tintórea, catechu, cedro y raíces de *Alkanna tinctoria*.

25 No es necesario que los productos previos de colorantes oxidantes o de colorantes de absorción directa sean en cada caso compuestos de composición unitaria. Al contrario, las composiciones de la invención, debido al procedimiento de fabricación de los distintos colorantes, pueden contener otros ingredientes en cantidades menores, en el supuesto de que estos no influyan negativamente en el resultado de la tinción o tengan que excluirse por otros motivos, p.ej. toxicológicos.

30 Inmediatamente antes de la aplicación, a la composición de la invención pueden añadirse por mezclado los productos previos de colorantes oxidantes o de colorantes directos. Es preferido que la composición de la invención se formule de tal manera que por lo menos los productos previos de colorantes oxidantes se guarden en un recipiente mezclados con de la composición de la invención.

Los productos previos de colorantes oxidantes, en especial la p-toluilendiamina, se utilizan en las composiciones de la invención con preferencia en forma de sus sales fisiológicamente compatibles. Estas se generan por reacción del producto previo de síntesis del colorante oxidante con un ácido inorgánico u orgánico.

- 5 En lo que se refiere a los colorantes que pueden utilizarse en las composiciones de la invención se remite explícitamente a la monografía de Ch. Zviak, *The Science of Hair Care*, capítulo 7 (páginas 248-250; colorantes de absorción directa) y capítulo 8, páginas 264-267; productos previos de colorantes oxidantes), publicado como tomo 7 de la serie "Dermatology" (coordinadores: Ch. Culnan y H. Maibach), editorial Marcel Dekker Inc., Nueva York, Basilea, 1986; y al "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe" (inventario europeo de materias primas cosméticas), editado por la Comunidad Europea, que puede adquirirse en forma de disquete al Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V. (Asociación federal de empresas alemanas de la industria y el comercio de medicamentos, productos dietéticos y cosméticos), Mannheim.

- 10 Como espesantes adicionales pueden estar presentes en las composiciones de la invención la goma xantano, agar-agar, poliacrilatos lineales y reticulados, derivados de celulosa no iónicos y aniónicos.

Pueden estar presentes además los auxiliares de cosmética capilar, en especial el bisabolol, los extractos vegetales, las vitaminas, por ejemplo y con preferencia la niacinamida, el tocoferol, la vitamina A, la biotina y la vitamina D.

- 20 Si la composición de la invención contiene productos previos de colorantes oxidantes, entonces la coloración oxidante propiamente dicha de las fibras puede realizarse básicamente con el oxígeno del aire. Pero se emplea con preferencia un oxidante químico, en especial cuando, además de la coloración, se desea un efecto de aclarado del pelo humano. Como oxidantes se toman en consideración los persulfatos, los cloritos y en especial el peróxido de hidrógeno o sus productos de inserción sobre urea, melamina y el borato sódico. Según la invención, el colorante oxidante puede aplicarse sobre el pelo junto con un catalizador, que active la oxidación de los productos previos del colorante, p.ej. la causada por el oxígeno del aire. Tales catalizadores son p.ej. los iones metálicos, yoduros, quinonas o determinadas enzimas.

- 25 Los iones metálicos apropiados son por ejemplo el Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Al^{3+} . Son especialmente indicados el Zn^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} . Los iones metálicos pueden utilizarse en principio en forma de cualquier sal fisiológicamente compatible o en forma de un compuesto complejo. Las sales preferidas son los acetatos, sulfatos, halogenuros, lactatos y tartratos. Empleando estas sales metálicas puede acelerarse la formación de la coloración (tinción) y puede influirse específicamente en el matiz del color.

- 30 Las enzimas apropiadas son p.ej. las peroxidases, que pueden intensificar notablemente la acción de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno. Son también adecuadas según la invención las enzimas que mediante el oxígeno del aire oxidan directamente los productos previos de colorantes oxidantes, por ejemplo las lacasas, o generan "in situ" pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno y de este modo activan biocatalíticamente la oxidación de los productos previos de los colorantes. Los catalizadores especialmente indicados para la oxidación de los productos previos de colorantes son las llamadas oxidorreductasas de 2 electrones en combinación con los sustratos específicos para ello, p.ej.

- 35 - la piranosa-oxidasa y p.ej. D-glucosa o galactosa,
 - glucosa-oxidasa y D-glucosa,
 45 - glicerina-oxidasa y glicerina,
 - piruvato-oxidasa y ácido pirúvico o sus sales,
 - alcohol-oxidasa y alcohol (MeOH, EtOH),
 - lactato-oxidasa y ácido láctico y sus sales,
 - tirosinasa-oxidasa y tirosina,
 50 - uricasa y ácido úrico o sus sales,
 - colinoxidasa y colina,
 - aminoácido-oxidasa y aminoácidos.

- Un segundo objeto de la invención es un colorante capilar oxidante. Este se prepara inmediatamente antes de la aplicación por mezclado de la formulación del oxidante con la composición de la invención, que contiene por lo menos un compuesto previo del colorante oxidante en forma de componentes revelador y/o copulador, en una proporción ponderal comprendida entre 1:2 y 2:1. El preparado para teñir el pelo listo para el uso resultante debería tener con preferencia un pH comprendido entre 6 y 12. Es especialmente preferida la aplicación del producto para teñir el pelo en un medio débilmente alcalino. Las temperaturas de aplicación pueden situarse entre 15 y 40°C. Después de un tiempo de actuación comprendido por lo general entre 5 y 45 minutos se elimina el producto para teñir el pelo sobrante por enjuague, quitándolo del pelo que se está coloreando. No es necesario lavar después con un champú, suponiendo que se haya empleado un vehículo muy tensioactivo, p.ej. un champú de tinción.

- La formulación del oxidante contiene con preferencia especial:

65

del 3 al 12 % en peso de peróxido de hidrógeno
 del 0,1 al 5 % en peso de un tensioactivo sintético soluble en agua y
 del 1 al 5 % en peso de un polímero o copolímero de ácido acrílico y/o ácido metacrílico dispersado en el vehículo acuoso junto con los auxiliares estabilizantes habituales de tales formulaciones.

5 En los casos más simples puede contener únicamente agua, de modo que la oxidación se produce por el oxígeno del aire.

10 Como tensioactivos sintéticos solubles en agua pueden utilizarse en la formulación oxidante los tensioactivos aniónicos, anfóteros, bipolares (zwitteriónicos) y no iónicos o mezclas de los mismos, que ya se han mencionado para la composición de la invención que sirve como medio vehicular. Se emplean con preferencia los tensioactivos aniónicos, p.ej. las sales semiésteres de ácido sulfúrico con alcoholes grasos lineales de 12 a 18 átomos de C o de poliglicoléteres de alcoholes grasos que tienen de 12 a 16 átomos de C en el grupo alquilo y de 1 a 10 grupos glicoléter en forma de sus sales alcalinas, magnésicas amónicas o de alcanolamonio.

15 La formulación oxidante contiene además con preferencia quelantes y sales tampón para ajustar el pH a un valor entre 2 y 5. En este medio ligeramente ácido, las dispersiones de polímeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico conservan una viscosidad baja y son estables. Durante el mezclado con el medio vehicular alcalino de la invención, que contiene amoníaco o sales tampón para ajustar el valor del pH entre 8 y 10, el pH de la mezcla sube y los grupos carboxilo del polímeros o del copolímeros adoptan la forma de sal. De este modo los polímeros empiezan a disolverse en el medio acuosa y a aumentar la viscosidad de la solución.

20 Es especialmente favorable para el aumento de la viscosidad después del mezclado de la composición de la invención y la formulación de oxidante es la presencia de una cantidad de polímero o de copolímero de ácido acrílico y/o ácido metacrílico dispersado en la formulación del oxidante. Estas dispersiones de copolímeros, p.ej. por lo menos del 10 % en peso de un acrilato de alquilo inferior, del 25 al 70 % en peso de ácido acrílico y eventualmente hasta el 40 % en peso de otro comonomero, ya se han descrito, p.ej. en GB 870 994. Por el documento DE 11 64 095 se conocen polímeros mixtos formados por una cantidad del 50 al 75 % en peso de acrilato de etilo, del 25 al 35 % en peso de ácido acrílico y del 0 al 25 % en peso de otros comonomeros. Las dispersiones apropiadas de este tipo son productos comerciales, p.ej. las que llevan la marca Latekoll® D (BASF). Son especialmente indicados los copolímeros descritos en DE 34 45 549 que llevan del 50 al 60 % en peso de acrilato de etilo, del 30 al 40 % en peso de ácido metacrílico y del 5 al 15 % en peso de ácido acrílico, reticulado con el dimetacrilato de etilenglicol.

30 Los colorantes capilares o productos para teñir el pelo según la invención pueden contener además todos los ingredientes activos y auxiliares ya conocidos en este sector y empleados de forma habitual.

35 Los colorantes capilares de la invención tienen con preferencia un pH comprendido entre 5 y 11, en especial entre 8 y 10.

40 Pueden contener además polímeros, por ejemplo polímeros bipolares y/o no iónicos, como son los aceites de silicón, con preferencia polímeros catiónicos, como el Polymer JR 400, Merquat 100, Gafquat 734, Gafquat 755, Mirapol A15, cloruro de hexadimetrina (producto de condensación de la N,N,N',N'-tetrametil-hexametilenodiamina y cloruro de trimetileno) y Polyquaternium-34.

45 Los siguientes ejemplos ilustran el objeto de la invención con mayor detalle.

Ejemplos

50 Todas las cantidades indicadas, a menos que se establezca otra cosa, son porcentajes en peso de los componentes individuales referidos al peso total de la composición en cuestión.

Los medios vehiculares se preparan con arreglo a la tabla 1. A continuación se almacenan a una temperatura de 45°C durante un período de tiempo de 24 horas (almacenaje).

55 Tabla 1

	E1	E2	E3	E4	V1	V2
isopropanol	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
ácido oleico	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75
propilenglicol	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75

	E1	E2	E3	E4	V1	V2
Lorol techn. ¹	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Texapon NSO UP ²	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Dehydol LS2 Deo N ³	4,9	4,9	4,9	4,9	9,9	9,9
Eumulgin CS 15	5,0	5,0	-	-	-	-
Eumulgin CS 50	-	-	5,0	5,0	-	-
arginina	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Gludrin W40	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
etanolamina	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,35	2,0	1,35	2,0	1,25	1,35
Na ₂ SO ₃	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
ácido etidrónico	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
ácido ascórbico	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
agua	hasta 100					

La formulación comparativa V1 contiene una cantidad de electrolito que no es de la invención y no contiene ningún alcohol graso de la invención de un grado de etoxilación de 15 a 100 moles de óxido de etileno. Después del almacenaje no se observa separación de fases.

- 5 La formulación comparativa V2 contiene la cantidad de electrolito según la invención, pero no contiene ningún alcohol graso de un grado de etoxilación de 15 a 100 moles de óxido de etileno. Después del almacenaje se observa una turbidez del gel y una separación de las dos fases, que se sitúan una encima de la otra.
- 10 Las formulaciones de E1 a E4 de la invención contienen una cantidad del electrolito según la invención y un alcohol graso de la invención de un grado de etoxilación de 15 a 100 moles de óxido de etileno. Todas las formulaciones son estables al almacenaje. Después del almacenaje continúan siendo transparentes y no se separan en varias fases.

REIVINDICACIONES

1. Composición en forma de gel, que contiene:
- 5 - del 6,0 al 15 % en peso de un alcohol saturado o insaturado, lineal o ramificado de 8 a 36 átomos de C,
 - del 0,1 al 15 % en peso de un ácido graso líquido de 16 a 22 átomos de C en forma de jabón soluble en agua,
 - del 0,5 al 10 % en peso de un producto de inserción de 1 a 5 moles de óxido de etileno sobre un alcohol graso
 lineal de 8 a 22 átomos de C,
 - del 0,5 al 10 % en peso de un producto de inserción de 15 a 100 moles de óxido de etileno en un alcohol graso
 10 lineal de 8 a 22 átomos de C y
 - del 0 al 20 % en peso de un alcohol de peso molecular bajo, soluble en agua,
 - no menos de 12 mmoles de un electrolito, referidos a 100 g de la composición en forma de gel,
- caracterizada porque tener una viscosidad de como máximo 100 mPa·s, medida 20°C con un viscosímetro rotativo
 15 Brookfield, de tipo RTV, varilla nº 4, que gira a una velocidad de 4 rpm.
2. Composición en forma de gel según la reivindicación 1, caracterizada porque como alcohol saturado o insaturado,
 lineal o ramificado, de 8 a 36 átomos de C contiene alcoholes grasos industriales de 12 a 18 átomos de carbono, por
 ejemplo alcoholes grasos de coco, de palma, de palmiste o de sebo.
- 20 3. Composición en forma de gel según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque contiene un poliol.
4. Composición en forma de gel según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizada porque contiene además
 un tensioactivo sintético soluble en agua, elegido entre el grupo de los tensioactivos catiónicos, anfóteros, bipolares
 25 (zwitteriónicos) y los glicósidos alquilgrasos.
5. Composición en forma de gel según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizada porque contiene además
 dicetilesteariléter, dicetilesteariloxietiléter, dicetilestearildioxietiléter y/o N,N-bis(2-cetilesteariloxietil)-aminoetanol.
- 30 6. Composición en forma de gel según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizada porque contiene además
 por lo menos un producto previo de colorante oxidante de tipo revelador y/o de tipo copulador.
7. Composición en forma de gel según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizada porque como electrolito
 contiene por lo menos un producto previo de colorante oxidante de tipo revelador y/o de tipo copulador, que está
 35 presente en forma de una sal fisiológicamente compatible.
8. Composición en forma de gel según una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizada porque contiene además
 una proteína o un hidrolizado proteico, elegido entre el grupo formado por los hidrolizados proteicos de guisantes,
 soja y almendra, la proteína de acacia, el colágeno y el hidrolizado de queratina.
- 40 9. Composición en forma de gel según una de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizada porque contiene además
 un polímero catiónico.
10. Composición en forma de gel según una de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizada porque contiene además
 45 por lo menos un colorante de absorción directa.
11. Productos para teñir el cabello, que, inmediatamente antes de aplicarse sobre el pelo en un medio vehicular
 fluido, que contiene por lo menos un compuesto previo de colorante oxidante de tipo revelador y/o copulador, se
 mezclan con una formulación oxidante acuosa fluida en una proporción ponderal comprendida entre 1:2 y 2:1 para
 50 formar una mezcla colorante en forma de gel, caracterizados porque el medio vehicular fluido es una composición en
 forma de gel según una de las reivindicaciones de 1 a 10.
12. Colorante capilar según la reivindicación 11, caracterizado porque la formulación oxidante contiene:
- 55 - del 3 al 9 % en peso de peróxido de hidrógeno,
 - del 0,1 al 5 % en peso de un tensioactivo sintético soluble en agua y
 - del 1 al 5 % en peso de un polímero o copolímero dispersado del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico.
13. Procedimiento de fabricación de un colorante capilar, en el que se mezclan entre sí una composición según una
 60 de las reivindicaciones de 1 a 10, que contiene por lo menos un compuesto previo de colorante oxidante de tipo
 revelador y/o de tipo copulador, y una formulación oxidante en una proporción ponderal comprendida entre 1:2 y 2:1
 para formar una mezcla colorante en forma de gel.