



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 492 940

51 Int. Cl.:

A61Q 5/10 (2006.01) A61K 8/73 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 07.11.2008 E 08168646 (1)
   (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 18.06.2014 EP 2065074
- (54) Título: Composición de teñido de oxidación de las fibras queratínicas que comprende una celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s), un colorante de oxidación y un polímero catiónico
- (30) Prioridad:

09.11.2007 FR 0758931

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 10.09.2014

(73) Titular/es:

L'ORÉAL (100.0%) 14, RUE ROYALE 75008 PARIS, FR

(72) Inventor/es:

AUDOUSSET, MARIE-PASCALE y ASCIONE, JEAN-MARC

(74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel** 

## **DESCRIPCIÓN**

Composición de teñido de oxidación de las fibras queratínicas que comprende una celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s), un colorante de oxidación y un polímero catiónico

La presente invención tiene por objeto una composición de tinte de oxidación de las fibras queratínicas.

- Se conoce teñir las fibras queratínicas y en particular el cabello humano con unas composiciones tintóresas que contienen unos precursores de colorante de 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.
- Se sabe también que se pueden 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.

La coloración denominada "permanente" obtenida gracias a estos colorantes de oxidación debe, por otra parte, satisfacer un cierto número de exigencias.

Así, no debe ser 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.

Los colorantes deben igualmente permitir cubrir los cabellos blancos, y finalmente ser lo menos selectivos posible, es decir permitir obtener unas diferencias de coloración lo más reducidas posibles a lo largo de una misma fibra queratínica, que comprende general unas zonas diferentemente sensibilizadas (es decir, estropeadas) desde su punta hasta su raíz.

- Por otra parte, las composiciones obtenidas deben, además, presentar buenas propiedades reológicas, conservando al mismo tiempo buenas propiedades de coloración. En particular, estas composiciones no deben gotear sobre la cara o fuera de las zonas que se propone teñir, durante su aplicación, en particular después de la mezcla con un agente oxidante.
- Ya se conoce de la solicitud WO 98/03150 mejorar la potencia de la coloración asociando una base de oxidación para-fenilendiamina y al menos un polímero anfifílico no iónico de tipo hidroxicelulosa modificada por un grupo hidrófobo. También se conoce por el documento EP 1707190 una composición de coloración de las fibras queratínicas que comprende una hiddroxicelulosa alquilada de C14/C16, unos colorantes de oxidación y un policuaternio-6.
- Sin embargo, estas composiciones no satisfacen plenamente las exigencias antes citadas y se pueden mejorar, en particular en términos de propiedades tintóreas, en particular al nivel de la selectividad y de la potencia de coloración. El objetivo de la presente invención es la obtención de composiciones de coloración capilar estables, principalmente en forma de cremas, fáciles de preparar y de aplicar, que pueden contener concentraciones elevadas de colorantes en forma de sales, que tienen buenas cualidades reológicas y que conducen a coloraciones intensas, poco selectivas y resistentes a las diversas agresiones que pueden sufrir las fibras queratínicas.
- Este objetivo se alcanza mediante la presente invención, que tiene por objeto una composición tintórea para fibras queratínicas, y en particular para fibras queratínicas humanas tales como el cabello, que comprende, en un medio apropiado para el teñido:
  - (A) uno o varios derivado(s) no iónico(s) de celulosa que comprende(n) uno o varios sustituyente(s) hidrófobo(s) que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, y
- 45 (B) uno o varios colorantes de oxidación, y

20

(C) uno o varios polímero(s) catiónicos diamonio cuaternario que contienen unas unidades recurrentes que responden a la fórmula (I):

fórmula en la que:

5

35

 $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  y  $R_{13}$ , idénticos o diferentes, representan unos radicales alifáticos, alicíclicos o arilalifáticos de  $C_1$ - $C_2$ 0 o unos radicales hidroxialquilalifáticos cuyo radical alquilo es de  $C_1$ - $C_4$ , o bien  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  y  $R_{13}$ , juntos o separados, constituyen con los átomos de nitrógeno a los que están unidos, unos heterociclos que contienen eventualmente un segundo heteroátomo diferente del nitrógeno, o bien  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  y  $R_{13}$ , representan un radical alquilo de  $C_1$ - $C_6$  lineal o ramificado sustituido con un grupo nitrilo, éster, acilo, amida o -CO-O- $R_{14}$ -D o -CO-NH- $R_{14}$ -D en los que  $R_{14}$  es un alquileno y D un grupo amonio cuaternario;

A<sub>1</sub> y B<sub>1</sub> representan unos grupos polimetilénicos de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, saturados o no, y que pueden contener, unidos a o intercalados en la cadena principal, uno o varios anillos aromáticos, uno o varios átomos de oxígeno, de azufre o unos grupos sulfóxido, sulfona, disulfuro, amino, alquilamino, hidroxilo, amonio cuaternario, ureido, amida o éster, y

X designa un anión derivado de un ácido mineral u orgánico;

15 A<sub>1</sub>, R<sub>10</sub> y R<sub>12</sub> pueden formar, con los dos átomos de nitrógeno a los que están unidos, un anillo piperazínico;

además, si  $A_1$  designa un radical alquileno o hidroxialquileno lineal o ramificado, saturado o insaturado,  $B_1$  puede también designar un grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, en el que n está comprendido entre 1 y 100, y preferentemente entre 1 y 50, y D designa:

- a) un resto de glicol de fórmula: -O-Z-O-, en el que Z designa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado o un grupo que responde a una de las fórmulas siguientes: -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -[CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O]<sub>y</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- en las que x e y designan un número entero de 1 a 4, representando un grado de polimerización definido y único o un número cualquiera de 1 a 4 que representa un grado de polimerización medio;
  - b) un resto de diamina bis-secundaria tal como un derivado de piperazina;
- c) un resto de diamina bis-primaria de fórmula -NH-Y-NH-, en la que Y designa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, o bien el radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-;
  - d) un grupo ureileno de fórmula: -NH-CO-NH-.

Las composiciones tintóreas según la invención presentan, en particular, las propiedades siguientes:

- \* permiten obtener unas composiciones de viscosidad que corresponde a una crema que son estables en el tiempo,
- \* se distinguen por una facilidad de mezcla con la composición oxidante,
- 30 \* se distinguen por las cualidades reológicas de las cremas obtenidas (buena viscosidad de crema en mezcla),
  - \* son fáciles de aplicar después de la mezcla con la composición oxidante en el momento de la utilización de la coloración (cualidades de uso sobre la cabeza).

Además, las composiciones según la invención permiten la obtención de composiciones capaces de conducir a unas coloraciones con matices variados, cromáticas, potentes, estéticas, poco selectivas, uniformes sobre el conjunto de las fibras queratínicas y en particular de las fibras queratínicas humanas tales como el cabello,, y que resisten bien a las diversas agresiones que pueden sufrir las fibras.

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento de teñido de las fibras queratínicas en el que se utiliza la composición cosmética según la invención.

Un tercer objeto de la invención se refiere a la utilización de esta composición cosmética para el teñido de las fibras queratínicas, y en particular de las fibras queratínicas humanas, tales como el cabello.

Otras características, aspectos, objetos y ventajas de la presente invención aparecerán aún más claramente con la lectura de la descripción y de los ejemplos siguientes.

Salvo que se indique lo contrario, los límites de las gamas de valores dadas en el ámbito de la presente invención están incluidos en estas gamas.

Por "derivado(s) de celulosa" se entiende uno (o unos) compuesto(s) que comprenden al menos una unidad celobiosa de estructura siguiente:

en la que uno o varios grupo(s) hidroxilo pueden estar sustituidos.

15

- El o los derivados no iónicos de celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s) (A) conformes a la presente invención, son unos polímeros anfífilos que presentan un carácter asociativo. En efecto, comprenden unas unidades hidrófobas, y son capaces de interactuar y de asociarse entre sí o a otras moléculas, de manera reversible, en particular gracias a la presencia de sus cadenas hidrófobas.
- Preferentemente, el derivado de celulosa de la invención es un éter de celulosa que comprende uno o varios sustituyente(s) hidrófobo(s) que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono.
  - El o los derivados no iónicos de celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s) conformes a la presente invención son separados generalmente a partir de éteres no iónicos de celulosa hidrosolubles, de los cuales se sustituye todo o parte de las funciones hidroxilo reactivas por una o varias cadena(s) hidrófoba(s) que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 22 átomos de carbono, y aún mejor 16 átomos de carbono. Las etapas de reacciones implicadas en la preparación de los derivados de celulosa de la invención son conocidas por el experto en la materia.
  - Los éteres no iónicos de celulosa seleccionados para preparar los derivados no iónicos de celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s) según la invención, tienen preferentemente un grado de sustitución no iónico, por ejemplo en grupo(s) metilo, hidroxietilo o hidroxipropilo, suficiente para ser hidrosolubles, es decir formar una solución sustancialmente límpida cuando están disueltos en agua a 25°C a la concentración del 1% en peso.
  - Los éteres no iónicos de celulosa seleccionados para preparar los derivados no iónicos de celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s) según la invención poseen preferiblemente una masa molar media en número relativamente baja, inferior a 800000 g/mol, preferentemente que va de 50000 y 700000 g/mol y de manera más preferida que va de 200000 a 600000 g/mol.
- Preferentemente, el derivado de celulosa de la invención es una hidroxietilcelulosa que comprende un o varios sustituyente(s) hidrófobo(s) que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono.
  - Los derivados no iónicos de celulosa utilizados según la invención están sustituidos con una o varias cadena(s) hidrocarbonada(s) de  $C_8$ - $C_{30}$  lineales, ramificadas o cíclicas, saturadas o insaturadas, alifáticas o aromáticas, que pueden ser unidas al sustrato éter de celulosa por un enlace éter, éster o uretano, preferentemente éter.
- 30 Según un modo de realización, el o los sustituyentes hidrófobos utilizados como sustituyentes de los derivados no iónicos de celulosa según la presente invención son unos grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, preferentemente de C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>.
  - Preferentemente, el o los sustituyentes hidrófobos según la presente invención son unas cadenas alquilo saturadas.
- Según un modo de realización preferido, el o los sustituyentes hidrófobos según la presente invención son unos grupos cetilo.
  - Los derivados no iónicos de celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s) según la invención presentan una viscosidad preferentemente comprendida entre 100 y 100000 mPa.s, y preferentemente entre 200 y 20000 mPa.s, medida a 25°C en una solución al 1% en peso de polímero en agua, siendo esta viscosidad determinada de manera convencional con la ayuda de un viscosímetro de tipo Brookfield LVT de 6 rpm con el móvil nº 3.
- 40 El grado de sustitución hidrófobo de los derivados no iónicos de celulosa hidrófilos utilizados según la invención, va preferiblemente del 0,1 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,1 al 1% en peso y de manera particularmente preferida del 0,4 al 0,8% en peso, del peso total del polímero.
- Entre los derivados no iónicos de celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s) utilizables en las composiciones de la invención, se pueden citar, preferentemente, las cetilhidroxietilcelulosas comercializadas bajo las denominaciones Natrosol Plus Grade 330 CS y Polysurf 67 CS (INCI: Cetyl Hydroxyethylcellulose) por la compañía Aqualon/Hercules.

La concentración en derivado(s) no iónico(s) de celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s) (A) de las composiciones según la invención va preferentemente del 0,01 al 10% en peso, en particular del 0,05 al 3% en peso, y de manera más preferida del 0,1 al 1% en peso, con respecto al peso total de la composición.

El o los colorantes de oxidación útiles en la presente invención se pueden seleccionar entre las bases de oxidación y los acopladores.

5

10

15

20

25

30

35

45

50

El (o los) colorante(s) de oxidación (C) utilizable(s) según la invención se seleccionan preferentemente entre las bases de oxidación, los acopladores de oxidación, y sus sales de adición.

A título de ejemplo, las bases de oxidación utilizables son seleccionadas entre las para-fenilendiaminas, las bis-fenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los bis-para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las bases heterociclicas y sus sales de adición.

Entre las para-fenilendiaminas, se pueden citar a título de ejemplo, para-fenilendiamina, para-toluilendiamina, 2cloro-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, fenilendiamina, 2,5-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dietil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-para-f dipropil-para-fenilendiamina, 4-amino-N,N-dietil-3-metil-anilina, N,N-bis-(β-hidroxietil)-para-fenilendiamina, 4-N,N-bis-(β-hidroxietil)amino-2-metilanilina, 4-N,N-bis-(β-hidroxietil)amino-2-cloro-anilina, 2-β-hidroxietilpara-fenilendiamina, 2-β-hidroxietilp fluoro-para-fenilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, N-(2'-hidroxipropil)-para-fenilendiamina, 2-hidroximetilpara-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina, N,N-(etil, 2'-hidroxietil)-para-fenilendiamina, N-(β,γdihidroxipropil)-para-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-para-fenilendiamina, N-fenil-para-fenilendiamina, 2 (2'hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, 2-β-acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, N-(β-metoxietil)-para-fenilen-diamina, 4-2-tienil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietilamino-5-aminotolueno, aminofenilpirrolidina, 3-hidroxi-1-(4'aminofenil)pirrolidina y sus sales de adición con un ácido.

Entre las para-fenilendiaminas citadas antes, para-fenilendiamina, para-toluilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, 2- $\beta$ -hidroxietil-para-fenilendiamina, 2- $\beta$ -hidroxietil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-para-fenilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2- $\beta$ -acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido son particularmente preferidas.

Entre las bis-fenilalquilendiaminas, se pueden citar a titulo de ejemplo, N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-N,N'-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-

Entre los para-aminofenoles, se pueden citar a título de ejemplo, para-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-3-fluorofenol, 4-amino-3-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-fluorofenol, 4-amino-2-fluorofenol, y sus sales de adición con un ácido.

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

Entre las bases heterociclicas, se pueden citar a título de ejemplo, los derivados piridinicos, los derivados pirimidinicos, los derivados pirazolicos, los derivados de pirazolona, y sus sales de adición.

40 Entre los derivados piridinicos, se pueden citar los compuestos descritos por ejemplo en las patentes GB 1026978 y GB 1153196, 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 con un ácido.

Otras bases de oxidación de 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 pirazolo-[1,5-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)-metanol; 3,6-diamino-pirazol[1,5-a]piridin; 3,4-diamino-pirazol[1,5-a]piridin; 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-ilamina; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-5-il)-(2-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-a)piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-5-il)-(2-a)piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-3-ilamina; 2-[(3-amino-pir

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-6-ol; 3-amino-pirazol[1,5-a]piridin-7-ol; así como su sales de adición con un ácido o con una base.

Entre los derivados pirimidínicos, se pueden citar 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-tetraaminopirimidina. 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2.4-dihidroxi-5.6diaminopirimidina, 2,5,6-triaminopirimidina, y los derivados pirazol-pirimidínicos tal como se menciona en solicitud de patente FR-A-2750048 y entre los cuales se pueden citar pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina; 2,5-dimetilpirazol-[1,5a]-pirimidin-3,7-diamina; pirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; 2,7-dimetilpirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,5-diamina; 3aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ol; 3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-5-ol; 2-(3-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-7-ilamino)etanol, 2-(7-aminopirazol-[1,5-a]-pirimidin-3-ilamino)-etanol, 2-[(3-amino-pirazol[1,5-a]pirimidin-7-il)-(2-hidroxi-etil)-2-[(7-amino-pirazol[1,5-a]pirimidin-3-il)-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol, 5,6-dimetilpirazol-[1,5-a]pirimidin-3,7-diamina, 2,6-dimetilpirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7-diamina, 2,5,N7,N7-tetrametilpirazol-[1,5-a]-pirimidin-3,7diamina, 3-amino-5-metil-7-imidazolilpropilaminopirazol-[1,5-a]-pirimidina y sus sales de adición con un ácido y sus formas tautómeras, cuando existe un equilibrio tautomérico.

Entre los derivados pirazólicos utilizables, se pueden citar por ejemplo los compuestos descritos en las patentes DE-A-38 43 892, DE-A-41 33 957 y las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE-A-195 43 988 como 4,5-diamino-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β-hidroxietil)pirazol, 3,4-diaminopirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, 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, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetil-1-metilpirazol, 3,5-diamino-1-metil-3-hidroximetil-1-metilpirazol, 3,5-diamino-1-metil-3-hidroximetil-3,4,5-triaminopirazol, 3,5-diamino-1-metil-3-metilpirazol, 9,5-diamino-1-metilpirazol, 9,5

Entre los derivados de pirazolona que se pueden utilizar, se pueden citar por ejemplo los compuestos siguientes y sus sales de adición:

2,3-diaminodihidropirazolona;

5

10

15

20

- 4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
- 30 4-amino-5-metilamino-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4-amino-5-dimetilamino-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4-amino-5-(2-hidroxietil)amino-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4-amino-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4-amino-5-(piperidin-1-il)-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
- 35 4,5-diamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4-amino-5-metilamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4-amino-5-dimetilamino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4-amino-5-(2-hidroxietil)amino-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4-amino-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
- 40 4-amino-5-(piperidin-1-il)-1,2-di-(2-hidroxietil)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4,5-diamino-1,2-difenil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
  - 4,5-diamino-1-etil-2-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona;

```
4,5-diamino-2-etil-1-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
           4,5-diamino-1-fenil-2-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
           4,5-diamino-2-fenil-1-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
           4,5-diamino-1-(2-hidroxietil)-2-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
 5
           4,5-diamino-2-(2-hidroxietil)-1-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
           2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
           2-amino-3-metilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
           2-amino-3-dimetilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
           2-amino-3-etilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
10
           2-amino-3-isopropilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
           2-amino-3-(2-hidroxietil)amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]-pirazol-1-ona;
           2-amino-3-(2-hidroxipropil)amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]-pirazol-1-ona;
           2-amino-3-bis(2-hidroxietil)amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]-pirazol-1-ona;
           2-amino-3-(pirrolidin-1-il)-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
15
           2-amino-3-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
           2-amino-3-(piperidin-1-il)-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
           2,3-diamino-6-hidroxi-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
           2,3-diamino-6-metil-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
           2,3-diamino-6,6-dimetil-6,7-dihidro-1H,5H-pirazol[1,2-a]pirazol-1-ona;
20
           2,3-diamino-5,6,7,8-tetrahidro-1H,6H-piridazino[1,2-a]pirazol-1-ona;
           2,3-diamino-5,8-dihidro-1H,6H-piradizino[1,2-a]pirazol-1-ona;
           4-amino-5-dimetilamino-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
           4-amino-1,2-dietil-5-etilamino-1,2-dihidropirazol-3-ona;
           4-amino-1,2-dietil-5-isopropilamino-1,2-dihidropirazol-3-ona;
25
           4-amino-1,2-dietil-5-(2-hidroxietilamino)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
           4-amino-5-(2-dimetilaminoetilamino)-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
           4-amino-5-[bis(2-hidroxietil)amino]-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
           4-amino-1,2-dietil-5-(3-imidazol-1-il-propilamino)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
           4-amino-1,2-dietil-5-(3-hidroxipirrolidin-1-il)-1,2-dihidropirazol-3-ona;
30
           4-amino-5-pirrolidin-1-il-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
           4-amino-5-(3-dimetilaminopirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona;
           4-amino-1,2-dietil-5-(4-metilpiperazin-1-il)pirazolidin-3-ona.
```

La concentración de base(s) de oxidación es generalmente del 0,001 al 20% en peso, preferentemente de 0,005 a 10% en peso, y más preferiblemente del 0,01 al 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

El o los acoplador(es) de oxidación presente(s) en las composiciones de la invención, se puede(n) seleccionar entre los acopladores bencénicos, los acopladores heterocíclicos, los acopladores naftalénicos, y sus sales de adición.

A título de acopladores bencénicos utilizables en las composiciones según la invención, se pueden citar los metaaminofenoles, las meta-fenilendiaminas, los meta-difenoles, así como sus sales de adición.

5 Entre los acopladores preferidos, se pueden citar 2-metil-5-aminofenol, 5-N-(β-hidroxietil)amino-2-metilfenol, 6-cloro-2-metil-5-aminofenol, 3-aminofenol, 1,3-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, 4-cloro-1,3dihidroxibenceno. 2.4-diamino-1-(\(\beta\)-hidroxietiloxi)benceno. 2-amino-4-(\(\beta\)-hidroxietilamino)-1-metoxibenceno. 1.3diaminobenceno, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi)propano, 3-ureidoanilina, 3-ureido-1-dimetilaminobenceno, sesamol, 1β-hidroxietilamino-3,4-metilendioxibenceno, α-naftol, 2-metil-1-naftol, 6-hidroxi-indol, 4-hidroxiindol, 4-hidroxi-N-10 metilindol, 2-amino-3-hidroxipiridina, 6-hidroxibenzomorfolina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, hidroxietil)amino-3,4-metilendioxibenceno, 2,6-bis-(β-hidroxietilamino)tolueno y sus sales de adición con un ácido.

Preferentemente, la composición de la invención contiene una o varias bases de oxidación o uno o varios acopladores.

La concentración de acoplador(es) de oxidación va generalmente del 0,001 al 20% en peso, preferentementede del 0,005 al 10% en peso, y más preferiblemente del 0,01 al 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

De manera general, las sales de adición de bases de oxidación y de 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 bencensulfonatos, los fosfatos y los acetatos, y las sales de adición con una base tales como la sosa, la potasa, el amoníaco, las aminas y las alcanolaminas.

La composición comprende además al menos un polímero catiónico.

15

20

40

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

Preferentemente, la densidad de carga catiónica de los polímeros catiónicos según la invención es superior a 1 meq/g.

Esta densidad de carga está determinada mediante el método de Kjeldahl. Puede también calcularse a partir de la naturaleza química del polímero.

En la fórmula (I), preferentemente, X<sup>-</sup> es un anión tal como el cloruro o el bromuro.

Estos polímeros tienen preferentemente una masa molecular media en número, generalmente comprendida entre 1000 y 100000.

Unos polímeros de este tipo están descritos en particular en los documentos FR 2320330, FR 2270846, FR 2316271, FR 2336434, FR 2413907, US 2273780, US 2375853, US 2388614, US 2454547, US 3206462, US 2261002, US 2271378, US 3874870, US 4001432, US 3929990, US 3966904, US 4005193, US 4025617, US 4025627, US 4025653, US 4026945 y US 4027020.

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

en la que  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  y  $R_{13}$ , idénticos o diferentes, designan un radical alquilo o hidroxialquilo de  $C_{1-C4}$ , n y p son unos números enteros que varían de 2 a 20 aproximadamente, y  $X^-$  es un anión derivado de un ácido mineral u orgánico.

Según un modo particular de la invención, se utilizan los polímeros con unidades recurrentes de fórmulas (W) y (U) siguientes:

$$\begin{array}{c|cccc} CH_3 & CH_3 \\ & & | \\ \hline - & | \\ N_{-}^{+} & (CH_2)_3 & -N_{-}^{+} & (CH_2)_6 \\ & | & | & | & | \\ CH_3 & CH_3 & | & | & | \\ \end{array}$$

y en particular aquellos cuyo peso molecular, determinado por cromatografía por permeación de gel, está comprendido entre 9500 y 9900;

$$\begin{array}{c|c} CH_{3} & C_{2}H_{5} \\ \hline & | & | \\ N^{+}_{-} & (CH_{2})_{3} - N^{+}_{-} & (CH_{2})_{3} - \\ & | & | & | & | & | \\ CH_{3} & C_{2}H_{5} \end{array}$$
 (U)

5 y en particular aquellos cuyo peso molecular, determinado por cromatografía por permeación de gel, es de aproximadamente 1200.

La concentración en polímeros catiónicos en la composición según la presente invención puede variar del 0,01 al 10% en peso con respecto al peso de la composición, preferentemente del 0,05 al 6%, preferentemente entre el 0,1 y el 5% en peso con respecto al peso de la composición.

La composición de la invención puede contener una o varias amida(s) de ácido graso. La o las amida(s) de ácido graso son seleccionadas preferentemente entre las amidas de una alcanolamina de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub>, y aún más preferiblemente entre las amidas de una alcanolamina de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>.

La o las amidas de ácido graso son generalmente no iónicas, es decir que no comprenden ninguna carga iónica.

La amida de una alcanolamina y de un ácido graso de C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub> se selecciona preferentemente entre:

- la dietanolamida de ácido oleico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial MEXANYL<sup>®</sup>
   GT, por la compañía CHIMEX,
  - la monoetanolamida de ácido mirístico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial COMPERLAN<sup>®</sup> MM por la compañía COGNIS,
- la dietanolamida de ácidos grasos de soja, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial COMPERLAN<sup>®</sup> VOD por la compañía COGNIS,
  - la etanolamida de ácido esteárico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial MONAMID<sup>®</sup> S, por la compañía UNIQEMA,
  - la monoisopropanolamida de ácido oleico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial WITCAMIDE<sup>®</sup> 61, por la compañía WITCO,
- la dietanolamida de ácido linoleico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial PURTON<sup>®</sup>
   SFD por la compañía ZSCHIMMER SCHWARZ,
  - la monoetanolamida de ácido esteárico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial MONAMID<sup>®</sup> 972, por la compañía ICI/UNIQEMA,
- la monoetanolamida de ácido behénico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial INCROMIDE<sup>®</sup> BEM de CRODA,
  - la monoisopropanolamida de ácido isoesteárico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial WITCAMIDE<sup>®</sup> SPA por la compañía WITCO,
  - la dietanolamida de ácido erúcico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial dietanolamida de ácido erúcico por la compañía STEARINERIES DUBOIS,

- la monoetanolamida de ácido ricinoleico, tal como la amida comercializada bajo la denominación comercial monoetanolamida ricinoleica por la compañía STEARINERIES DUBOIS.

La concentración en amida(s) de ácido graso de las composiciones según la invención va preferentemente del 0 al 10%, en particular del 0,2 al 10% en peso, y de manera más preferida del 0,5 al 6%, con respecto al peso total de la composición.

5

10

20

25

30

35

40

45

La composición tintórea conforme a la invención puede contener además uno o varios colorante(s) directo(s) que puede(n) seleccionarse en particular entre los colorantes nitrados bencénicos, los colorantes directos azoicos, los colorantes directos metínicos, los colorantes antraquinónicos, los colorantes xanténicos, los colorantes triarilmetánicos, y sus sales de adición. Estos colorantes directos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica.

El medio utilizado en las composiciones según la presente invención es un medio acuoso o un medio que contiene agua y al menos un disolvente orgánico.

El (o los) disolvente(s) orgánico(s) utilizado(s) en las composiciones según la presente invención pueden seleccionarse entre los alcoholes monohidroxilados y los polioles.

A título de alcoholes monohidroxilados utilizables, se pueden citar los alcoholes inferiores de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> como el etanol, el isopropanol, el tertiobutanol, el n-butanol, y sus mezclas. Preferentemente el alcohol utilizado es el etanol.

A título de polioles utilizables, se pueden citar el propilenglicol, los polietilenglicoles, la glicerina. A título de disolventes orgánicos, se pueden citar también los éteres de polioles como el 2-butoxietanol, el monometiléter de propilenglicol, el monometiléter y el monometiléter de dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, y sus mezclas.

La concentración en disolvente(s) orgánico(s) en las composiciones según la presente invención está comprendida preferentemente entre el 0 y el 30%, y de manera más preferida entre el 0 y el 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones según la presente solicitud pueden también contener uno o varios agente(s) espesante(s) adicionales, también denominados "agente(s) de ajuste de la reología" diferentes de los derivados no iónicos de celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s) de la invención.

El (o los) agente(s) de ajuste de la reología puede(n) seleccionarse entre los agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular los espesantes asociativos poliméricos, los alcoholes grasos diferentes de los de la presente invención, tales como el alcohol oleico, los derivados celulósicos diferentes de los derivados de celulosa no iónica con sustituyente(s) hidrófobo(s) (A) según la invención (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa) y las gomas de origen microbiano (goma de xantana, goma de escleroglucano).

La concentración en agente(s) espesante(s) adicional(es) está comprendida preferentemente entre el 0,01 y el 20% en peso, y de manera más preferida entre el 1 y el 10% en peso, con respecto al peso total de la composición.

La composición tintórea conforme a la invención puede también contener uno o varios adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el teñido del cabello.

Por "adyuvante(s)", se entiende uno (o varios) aditivos, diferente(s) de los compuestos antes citados, tales como los agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwiteriónicos o sus mezclas; los polímeros no iónicos, anfóteros, zwiteriónicos, aniónicos, aniónicos, diferentes de los derivados de celulosa no iónicos con sustituyente(s) hidrófobo(s) (A) según la invención, o sus mezclas; los agentes de penetración, los agentes secuestrantes; los perfumes; los tampones; los agentes dispersantes; los agentes acondicionadores tales como por ejemplo unas siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas; los agentes filmógenos; las ceramidas; los agentes conservantes; los agentes opacificantes; las vitaminas; los aminoácidos; los oligopéptidos; los péptidos; las proteínas hidrolizadas o no, modificadas o no; las enzimas; los ácidos y alcoholes grasos ramificados o no; las ceras animales, vegetales o minerales; los ácidos orgánicos hidroxilados; los filtros UV; los agentes antioxidantes y los agentes antiradicales libres; los agentes anticaspas; los agentes reguladores de seborrea; los agentes espesantes; los aceites minerales, vegetales o animales; los poliisobutenos y poli $(\alpha$ -olefinas); los pigmentos; los ácidos, bases, plastificantes, cargas minerales, nácares, purpurinas; los agentes antiestáticos y los agentes reductores.

El (o los) adyuvante(s) anterior(es) está(n), en general, presentes en una cantidad comprendida, para cada uno de ellos, preferentemente entre el 0,01 y el 40% en peso, y de manera más preferida entre el 0,1 y el 25% en peso con respecto al peso de la composición.

Por supuesto, el experto en la técnica se preocupará de seleccionar este (o estos) eventual(es) compuesto(s) complementario(s), de tal manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente relacionadas con la composición de teñido de oxidación conforme a la invención no sean, o no lo sean sustancialmente, alteradas por la (o las) adición(es) considerada(s).

El pH de la composición tintórea conforme a la invención va generalmente de 3 a 12 aproximadamente, y preferentemente de 5 a 11 aproximadamente. Se puede ajustar al valor deseado por medio de agente(s) acidificante(s) o alcalinizante(s), habitualmente utilizados en tinte de fibras queratínicas o bien incluso con la ayuda de sistema(s) tampón(es) clásicos.

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

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

$$R_a$$
  $N-W-N$   $R_d$ 

en la que:

5

10

25

30

35

40

- W es un residuo propileno opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
  - $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_4$  o hidroxialquilo de  $C_1$ - $C_4$ .

La composición tintórea según la invención puede presentarse en formas diversas, tales como en forma de cremas, geles, o cualquier otra forma apropiada para realizar un teñido de fibras queratínicas, y en particular el cabello humano.

El procedimiento de teñido de las fibras queratínicas de la presente invención es un procedimiento en el que se aplica sobre las fibras la composición según la presente invención tal como se ha definido anteriormente, preferentemente en presencia de al menos un agente oxidante, durante un tiempo suficiente para desarrollar el color deseado. El color puede revelarse a pH ácido, neutro o alcalino y el o los agentes oxidantes pueden ser añadidos a la composición de la invención justo en el momento del uso o pueden ser aplicados a partir de una composición oxidante que los contiene, aplicada simultáneamente o en forma secuencial a la composición de la invención.

Según un modo de realización particular, la composición según la presente invención es una composición lista para usar, mezclada, preferentemente en el momento del uso, a una composición que contiene, en un medio apropiado para el teñido, al menos un agente oxidante, este o estos agentes oxidantes están presentes 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, preferentemente de 5 a 30 minutos aproximadamente, las fibras queratínicas son aclaradas, lavadas con champú, aclaradas de nuevo, y después secadas.

Los agentes oxidantes clásicamente utilizados para el tinte de oxidación de las fibras queratínicas son, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, los persales tales como los perboratos y persulfatos, los perácidos y las enzimas oxidasas entre las cuales se pueden citar las peroxidasas, las oxidorreductasas de 2 electrones tales como las uricasas, y las oxigenasas de 4 electrones como las lacasas, siendo estas oxidorreductasas asociadas eventualmente a sus cofactores habituales tales como el ácido úrico para las uricasas. El agente oxidante preferido es el peróxido de hidrógeno.

La composición oxidante también puede contener diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el tinte del cabello, tales como se han definido anteriormente.

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, preferentemente, de 3 a 12 aproximadamente, y preferiblemente de 5 a 10. Se puede ajustar al valor deseado por medio de agente(s) acidificante(s) o alcalinizante(s) comúnmente utilizado(s) en el teñido de fibras queratínicas, tal(es) como se define(n) anteriormente.

La composición lista para usar que se aplica finalmente sobre las fibras queratínicas, puede presentarse en diversas formas, tales como en forma de cremas, geles o cualquier otra forma apropiada para realizar un tinte de fibras queratínicas, y en particular de fibras queratínicas humanas tales como el cabello.

La invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimientos o "kit" de teñido que comprende al menos un primer compartimiento que contiene la composición tintórea definida anteriormente y al menos un segundo compartimiento que contiene una composición oxidante. Este dispositivo puede estar equipado de un medio que permite liberar sobre el cabello la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la solicitud de patente FR-A-2 586 913.

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

#### **EJEMPLOS**

5

10

15

20

## Composiciones 1

Se han realizado las composiciones siguientes, las cantidades indicadas están en gramos, salvo que se indique de otra forma.

RESORCINOL	0,685
Monoetanolamida de ácido esterárico	4,8
Ácido oleico	3
HIDROXIETILCELULOSA de CETILO ( Natrosol plus grade 330CS comercializado por Hercules	0,4
Amoniaco al 20% de NH3	5
DIÓXIDO de titanio	0,3
ETANOLAMINA	0,8
OLETH-10	1,8
Solución acuosa al 40% en peso de poliquaternio-6(cloruro de polidimetildialilamonio, Merquat 100 Comercializado por Ondeo/Nalco)	1,6
m-AMINOFENOL	0,14
EDTA	0,2
2,4-DIAMINOFENOXIETANOL HCI	0,02
Solución acuosa al 60% en peso de cloruro de hexadimetrina (Mexómero PO comercializado por la compañía Chimex)	1,2
Reductor	cs
Antioxidante	cs
HIDROXIPROPIL-METILCELULOSA	0,191
OLETH-30	1,5
STEARETH-2	5,5
Alcoholes de C20-C22 (Nafol 2022 EN comercializado por la compañía Sasol)	3
TOLUEN-2,5-DIAMINA	0,7623
Agua	cs

Protocolo de aplicación

Cada composición se mezcla extemporáneamente, con una vez y media su peso de una composición oxidante de pH próximo a 3 (agua oxigenada de 20 volúmenes) (6% en peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La mezcla se hace fácilmente y presenta una buena viscosidad; se aplica fácilmente sobre los cabellos grises, con el 90% de cabellos blancos, a razón de 10 g por 1 g de cabello, 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. Se obtiene así una coloración del cabello en unos matices castaños con reflejo rojo caoba.

Estas coloraciones poseen buenas propiedades, en particular en términos de selectividad y de intensidad. Las composiciones obtenidas son estables en el tiempo.

## 10 Composición 2

5

15

Se han realizado las composiciones siguientes, las cantidades indicadas están en gramos, salvo que se indique de otra forma.

Monoetanolamida de ácido esteárico	4,8
Ácido oleico	3
HIDROXIETILCELULOSA DE CETILO tal como polysurf 67, hercules	0.5
p-AMINOFENOL	0,24
AMONIACO al 20% de NH3	5
DIÓXIDO DE titanio	0,3
ETANOLAMINA	0,8
2-AMINO-3-HIDROXIPIRIDINA	0,2
6-HIDROXIINDOL	0,01
Solución acuosa al 40% en peso de cloruro de polidimetildialilamonio (Merquat 100 Comercializado por Ondeo/Nalco)	1,6
4-AMINO-2-HIDROXITOLUENO	0,24
2-METIL-5-HIDROXIETILAMINOFENOL	0,15
m-AMINOFENOL	0,024
EDTA	0,2
2,4-DIAMINOFENOXIETANOL HCI	0,02
Solución acuosa al 60% en peso de cloruro de hexadimetrina (Mexómero PO comercializado por la compañía Chimex)	1,2
Reductor	cs
Antioxidante	cs
HIDROXIPROPIL-METILCELULOSA	0,191
OLETH-30	1,5
PEG-40 ESTEARATO	1,8
STEARETH-2	5,5
GLICERIL LAURIL ÉTER	0,5
Alcoholes de C <sub>20</sub> -C <sub>22</sub> (Nafol 2022 EN comercializado por la compañía Sasol)	3
TOLUEN-2,5-DIAMINA	0,2772
Agua	cs

La aplicación sobre el cabello se efectúa según el protocolo del ejemplo 1 anterior. Se obtiene así una coloración de los cabellos en unos matices rubios con reflejo caoba cobrizo.

Se han preparado las composiciones siguientes (cantidades expresadas en g/% de materia activa)

	Composición A (invención)	Composición B	
HIDRÓXIDO DE AMONIO	4,115	4,115	
ÁCIDO ERITÓRBICO	0,5	0,5	
ETANOLAMINA	0,7	0,7	
EDTA	0,2	0,2	
SULFITO DE SODIO	0,5	0,5	
DIÓXIDO DE TITANIO	0,3	0,3	
4-AMINO-2-HIDROXITOLUENO	0,246	0,246	
p-FENILENDIAMINA	0,216	0,216	
CLORURO DE HEXADIMETRINA	1,2 MA	1,2 MA	
HIDROXIETILCELULOSA DE CETILO	0,45		
POLIURETANO-16 (puro 6)		0.45	
Ácido oleico	3	3	
STEARETH-2	5,5	5,5	
ESTEARAMIDA MEA (96) (and) ETANOLAMINA (2) (and) ÁCIDO ESTERÁRICO (2)	5	5	
OLETH-30	1,5	1,5	
AGUA	Cs 100	Cs 100	

En el momento del empleo, cada una de las composiciones se mezcla con 1 vez y 1/2 su peso de oxidante de 20 volúmenes (6% en H2O2). Cada una de las mezclas se aplica después sobre unos mechones de cabellos naturales al 90% de cabellos blancos (BN) y unos mechones de cabellos sensibilizados que presentan una solubilidad alcalina del 22,9% (SA22,9), a razón de 15 g de mezcla por g de cabello.

Al final de un tiempo de reposo de 30 minutos a temperatura ambiente, el cabello es aclarado, lavado con un champú estándar, aclarado de nuevo y secado.

Viscosidad de las composiciones

- Las mediciones de viscosidad se realizan con la ayuda de un reómetro referenciado METTLER RM180 Rhéomat, las mediciones se realizan a 25°C, con una velocidad de rotación de 200 rpm mediante
  - un móvil M4 para la crema
  - un móvil M3 o M2 después de la mezcla con el oxidante de 20 volúmenes (6% en H2O2) con una relación 1+1,5, con (medición después de 2 minutos de mezcla).

	Α	В
Viscosidad de la crema M4 (Cps)	6600	4700
Viscosidad de la mezcla con el oxidante M3 o M2 (Cps)	500	160

La composición B es demasiado fluida en crema y en mezcla. La composición A es aceptable en crema, fluida en mezcla a fin de facilitar la aplicación.

## Mediciones colorimétricas

La coloración de los mechones se evalúa mediante mediciones colorimétricas en el sistema CIE Lab con la ayuda del espetrocolorímetro Konica Minolta CM-2600d.

15

20

En este sistema, L representa la intensidad, cuanto más bajo es el valor de L\*, más intensa es la coloración obtenida. La cromaticidad se mide por los valores a\* y b\*, representando a\* el eje rojo/verde y b\* el eje amarillo/azul.

## Selectividad de la coloración

La selectividad de la coloración es la variación del color entre unos cabellos naturales y unos cabellos permanentados. Los cabellos naturales son representativos de la naturaleza de los cabellos desde la raíz, mientras que los cabellos sensibilizados son representativos de la naturaleza de los cabellos desde la punta.

La selectividad se mide mediante:

 $\Delta E$ , que es la variación del color entre los cabellos naturales y los cabellos permanentados, y se obtiene a partir de la fórmula:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2}$$

en la que L\* representa la intensidad a\*, y b\* la cromaticidad de los cabellos teñidos naturales y L0\* representa la intensidad, y a0\* y b0\* la cromaticidad de los cabellos teñidos sensibilizados. Cuanto más bajo sea el valor de  $\Delta E$ , más baja es la selectividad y la coloración es uniforme a lo largo de los cabellos.

Los resultados son dados en la tabla siguiente

	Tipo de cabello	L*	a*	b*	ΔΕ
A (invención)	BN	25,80	16,24	0,57	1,84
	SA22.9	24,43	17,05	1,5	
B (comparativo)	BN	26,08	16,87	-1,10	5,01
	SA22.9	21,91	15,81	1,47	

La selectividad ( $\Delta E$ ) es claramente más baja para la composición A según la invención con respecto a la composición B, lo que es representativo de una coloración más uniforme a lo largo de la fibra queratínica desde la punta hasta la raíz.

10

## **REIVINDICACIONES**

- 1. Composición tintórea para fibras queratínicas, que comprende, en un medio apropiado para el teñido:
- (A) uno o varios derivado(s) no iónico(s) de celulosa que comprenden uno o varios sustituyente(s) hidrófobos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono.
  - (B) uno o varios colorantes de oxidación, y
  - (C) uno o varios polímeros catiónicos diamonio cuaternarios que contienen unas unidades recurrentes que responden a la fórmula (I):

10 en la que:

5

15

45

 $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  y  $R_{13}$ , idénticos o diferentes, representan unos radicales hidrocarbonados, lineales, ramificados o cíclicos, saturados, insaturados o aromáticos, de  $C_{1}$ - $C_{20}$ , unos radicales hidroxialquilo lineales o ramificados, de los cuales la parte alquilo es de  $C_{1}$ - $C_{4}$ , unos radicales alquilo de  $C_{1}$ - $C_{6}$  lineales o ramificados, sustituidos con un grupo nitrilo, éster, acilo, amida o -CO-O- $R_{14}$ -D o -CO-NH- $R_{14}$ -D con  $R_{14}$  representando un radical alquilo y D un grupo amonio cuaternario, o forman juntos o separadamente, con los átomos de nitrógeno a los que están unidos, unos heterociclos que contienen eventualmente un segundo heteroátomo diferente del nitrógeno;

- $A_1$  y  $B_1$  representan unos radicales lineales o no, saturados o no, de  $C_2$ - $C_{20}$ , eventualmente sustituidos o interrumpidos con uno o varios anillos aromáticos, átomos de oxígeno, de azufre o unos grupos que tienen al menos uno de estos átomos;
- 20 X designa un anión orgánico o mineral;
  - $A_1$ ,  $R_{10}$  y  $R_{12}$  pueden formar, con los dos átomos de nitrógeno a los que están unidos, un anillo piperazínico; además, si A1 designa un radical alquileno o hidroxialquileno lineal o ramificado, saturado o insaturado,  $B_1$  puede también designar un grupo - $(CH_2)_n$ -CO-D-OC- $(CH_2)_n$  en el que n está comprendido entre 1 y 100, y D designa un resto glicol, diamina bis-secundaria, diamina bis-primaria, ureileno.
- 25 2. Composición tintórea según la reivindicación 1, caracterizada por que el derivado no iónico de celulosa (A) es una hidroxietilcelulosa sustituida con uno o varios sustituyentes hidrófobos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono.
  - 3. Composición tintórea según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el sustituyente hidrófobo es un grupo alquilo de  $C_{10}$ - $C_{22}$ .
- 4. Composición tintórea según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el sustituyente hidrófobo es un grupo cetilo.
  - 5. Composición tintórea según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el grado de sustitución hidrófobo va del 0,1 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 1% en peso y de manera más preferida del 0,4 al 0,8% en peso, del peso total del polímero.
- 6. Composición tintórea según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la concentración en derivado(s) no iónico(s) de celulosa (A) va del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,05 al 3% en peso y de manera más preferida del 0,1 al 1% en peso, con respecto al peso total de la composición.
  - 7. Composición tintórea según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el colorante de oxidación (B) se selecciona entre las bases de oxidación, los acopladores de oxidación, y sus sales de adición.
- 40 8. Composición tintórea según la reivindicación anterior, caracterizada por que el colorante de oxidación es una base de oxidación seleccionada entre las bases de oxidación para-fenilendiaminas, las bis-fenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los bis-para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las bases heterocíclicas, y sus sales de adición.
  - 9. Composición tintórea según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el colorante de oxidación es un acoplador de oxidación seleccionado entre los acopladores bencénicos, los acopladores heterocíclicos, los acopladores naftalénicos, y sus sales de adición.
  - 10. Composición tintórea según la reivindicación anterior, caracterizada por que el acoplador bencénico se

selecciona entre los meta-aminofenoles, las meta-fenilendiaminas, los meta-difenoles, y sus sales de adición.

- 11. Composición tintórea según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la concentración en acopladore(s) de oxidación va del 0,001 al 20% en peso, preferentemente del 0,005 al 10% en peso, y aún más preferiblemente del 0,01 al 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 5 12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero catiónico presenta una densidad de carga de al menos 1 meg/g.
  - 13. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada por que el polímero catiónico se selecciona entre los polímeros en las unidades recurrentes de fórmulas (W) y (U) siguientes:

10

15

У

$$\begin{array}{c|c} CH_{3} & C_{2}H_{5} \\ \hline - & | & | \\ N^{+}_{Br} & (CH_{2})_{3} - N^{+}_{CH_{2}} & (CH_{2})_{3} - \\ CH_{3} & C_{2}H_{5} \end{array} \tag{U}$$

- 14. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el contenido en polímero catiónico representa del 0,01 al 10% en peso con respecto al peso de la composición, más particularmente del 0,05 al 6% en peso con respecto al peso de la composición.
- 15. Composición tintórea según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende uno o varios colorante(s) directo(s) seleccionado(s) entre los colorantes nitrados bencénicos, los colorantes directos azoicos, los colorantes directos metínicos, los colorantes antraquinónicos, los colorantes xanténicos, los colorantes triarilmetánicos, y sus sales de adición.
- 20 16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una o varias alcanolamidas.
  - 17. Composición tintórea según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende al menos un agente oxidante.
- 18. Procedimiento de tinte de oxidación de las fibras queratínicas, caracterizado por que se aplica sobre dichas 25 fibras una composición tintórea tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en presencia de al menos un agente oxidante, durante un tiempo suficiente para desarrollar el color deseado.
  - 19. Dispositivo de varios compartimentos, caracterizado por que comprende al menos un primer compartimento que contiene una composición tintórea tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, y al menos un segundo compartimento que contiene al menos un agente oxidante.